DIE NATURWISSENSCHAFTEN

16. Jahrgang | 3. August 1928 | Heft 31

Der Ramaneffekt, ein neuer von C. V. Raman entdeckter Strahlungseffekt.

Von PETER PRINGSHEIM, Berlin.

1. *Der Tyndalleffekt.* Ein Lichtstrahl im leeren Raum ist aus einer Richtung, die nicht mit seiner Fortpflanzungsrichtung zusammenfällt, in keiner Weise wahrzunehmen. Die bekannte Erscheinung, daß man Sonnenstrahlen, die in ein verdunkeltes Zimmer durch eine Öffnung einfallen läßt, auf ihrem ganzen Wege sehen kann, beruht auf der Streuung des Lichtes an feinen in der Luft suspendierten Staubteilchen, dem sog. Tyndalleffekt. In sehr viel geringerem Maße ist die gleiche Wirkung auch in vollkommen staubfreier Luft, überhaupt in allen Gasen, und ebenso in durchsichtigen klaren Flüssigkeiten oder festen Körpern vorhanden; hier treten an die Stelle der Staubpartikeln die Moleküle selbst: da die Intensität des gestreuten Lichtes mit abnehmendem Querschnitt der streuenden Teilchen sinkt, ist dieser „molekulare" Tydalleffekt, von dem im folgenden allein noch die Rede sein soll, relativ schwach und wenn sich der Vorgang in einem Gasvolumen von (in der Beobachtungsrichtung) geringer Schichtdicke abspielt, im allgemeinen nur mit einiger Schwierigkeit nachzuweisen. Wenn aber die gesamte Tiefe der irdischen Atmosphäre als streuende Gasschicht mitwirkt, dann erreicht die Intensität des Tyndallichtes auch im Gas sehr hohe Werte; das ist, wie RAYLEIGH zuerst erkannt hat, der Ursprung des blauen Himmelslichtes: würde nicht die Sonnenstrahlung überall in der Luft diffus zerstreut, so würde uns der Himmel auch bei stärkstem Sonnenschein kohlschwarz vorkommen, und allein die Sonne würde sich von diesem dunklen Hintergrund als unerträglich helle Scheibe abheben.

In Flüssigkeiten dagegen ist der molekulare Tyndalleffekt auch im Laboratoriumsversuch leicht zu beobachten: schickt man (vgl. Fig. 1) das Licht einer Bogenlampe (L) mit Hilfe einer Sammellinse (l) durch eine mit einer Flüssigkeit — etwa Benzol — gefüllte Kugel, so sieht man von der Seite den Weg des primären Lichtbündels deutlich als blauviolett gefärbten Konus. Die blaue Farbe des Himmelslichtes sowohl als des Tyndallichtes in der Flüssigkeit — obwohl beide Male das eingestrahlte Licht der Sonne bzw. der Bogenlampe weiß ist — kommt daher, daß zwar wohl jede Lichtart Streuung erleidet, daß jedoch die Intensität des Streulichtes mit der vierten Potenz der Wellenlänge abnimmt, also für Licht des äußersten Violett (4000 Å) 16mal stärker ist als für Licht des äußersten Rot (8000 Å). Während die Erklärung für das Himmelsblau schon sehr früh (1872) von Lord RAYLEIGH gegeben worden ist, verdankt man die vollständige Theorie des molekularen Tyndalleffektes als einer Schwankungserscheinung erst den Arbeiten von SMOLUSCHOWSKI (1) (1907) und von EINSTEIN (2) (1910). Wenn man nämlich annimmt, daß jedes vom Primärstrahlenbündel getroffene Molekül einen Teil der einfallenden Intensität zerstreut, so würde man doch keine seitliche Lichtzerstreuung beobachten, wenn die Moleküle wie in einem idealen Krystall vollkommen regelmäßig angeordnet wären; denn dann würden all diese von den einzelnen Raumgitterpunkten kommenden kohärenten Kugelwellen sich in allen Richtungen durch Interferenz zerstören außer in der ursprünglichen Strahlrichtung, ganz ähnlich wie das in der HUYGENSschen Theorie bei der Behandlung der geradlinigen Ausbreitung des Lichtes durch den leeren Raum ge-

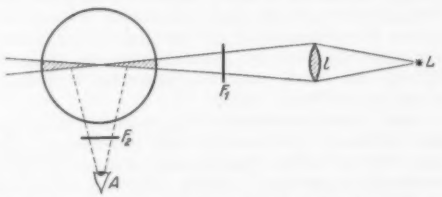


Fig. 1. Versuchsanordnung zur Beobachtung von Tyndalleffekt, Fluorescenz und Ramaneffekt. *L:* Lichtquelle. *l:* Sammellinse. F_1 und F_2: Farbfilter. *A:* Auge des Beobachters (bzw. Spektrograph).

zeigt wird. Nur wenn zwischen dem Abstand der regelmäßig aufeinanderfolgenden Moleküle (der „Gitterkonstanten") und der Wellenlänge des Primärlichtes ganz bestimmte zahlenmäßige Beziehungen bestehen, wird in sehr scharf definierten räumlichen Richtungen die Streustrahlung nicht durch Interferenz zerstört, wie das aus den LAUEschen Röntgendiagrammen allgemein bekannt ist. Die diffuse Tyndallstreuung kommt dadurch zustande, daß die räumliche Anordnung der Moleküle keine regelmäßige ist, je größer die lokalen Schwankungen der Moleküldichte, desto größer wird die Intensität des gestreuten Lichtes. Diese erreicht daher ihr Maximum als „kritische Opalescenz" in der Nähe der kritischen Temperatur von Gasen oder von Lösungen, weil hier die Dichteschwankungen extrem große Werte annehmen, indem minimale Temperaturänderungen genügen, um das Gas in den flüssigen Zustand zu überführen bzw. in der Lösung die beiden Komponenten zu trennen.

2. *Fluorescenz.* Obwohl, wie erwähnt, der Tyndalleffekt an vielen Flüssigkeiten sich mit den

einfachsten Hilfsmitteln demonstrieren läßt, ist doch — wenn man von der kritischen Opalscenz absieht — das Phänomen erst in den letzten Jahren Gegenstand der Beobachtung geworden. Es liegt das offenbar daran, daß, wenn man früher (was sicher immer wieder geschehen) den Gang eines Lichtstrahls in einer Flüssigkeit seitlich wahrnahm, man dies nicht für molekulare Streuung hielt, sondern entweder für gewöhnlichen Tyndalleffekt an in der Flüssigkeit suspendierten Teilchen oder Gasbläschen, deren letzter Rest nicht leicht zu beseitigen ist, oder für Fluorescenz. Tatsächlich wird ja die Fluorescenz verdünnter Farbstofflösungen in Vorlesungsexperimenten sehr häufig zur Sichtbarmachung des Strahlenganges benutzt und da äußerst geringe organische Zusätze (es brauchen nicht eigentliche Farbstoffe zu sein) genügen, um kräftige Luminescenz zu verursachen, konnte man leicht annehmen, daß die beobachtete seitliche Lichtemission auf Fluoreszenz zurückgeführt werden müsse. Übrigens zeigen aromatische Verbindungen wie Benzol, Toluol usw. vielfach auch ohne in anderen Medien gelöst zu sein, in reinem flüssigen Zustande schon Fluorescenz, die allerdings nur geringe Intensität besitzt, zudem meist ganz im Ultraviolett verläuft, und schließlich wegen der großen Absorbierbarkeit der erregenden Strahlung nur unmittelbar an der Eintrittsstelle des Primärlichtes, nicht aber von tieferliegenden Volumenelementen emittiert wird.

Als charakteristisches Unterscheidungsmerkmal zwischen Tyndalleffekt und Fluorescenz, sowohl was die äußere Erscheinung als was den Entstehungsmechanismus betrifft, läßt sich folgendes angeben: Der Tyndalleffekt als ein reines Streuphänomen enthält nur Licht solcher Wellenlängen, die auch in der Primärstrahlung enthalten sind, allerdings unter starker Bevorzugung der kleineren Wellenlängen. Ist das Primärlicht monochromatisch (was freilich in älteren Versuchen anscheinend praktisch nie der Fall war), so ist das Streulicht gleichfalls monochromatisch, und zwar mit unveränderter Frequenz; nur seine Intensität wird desto kleiner, je weiter nach dem Rot zu die eingestrahlte Spektrallinie liegt. Blaues Tyndallicht kann nur auftreten, wenn die primäre Lichtquelle blaues Licht aussendet; ist das Primärlicht weiß, so ist das Tyndallicht nur wegen der bereits beschriebenen Intensitätsverschiebung für das Auge blauviolett (vgl. Fig. 2, in der ebenso wie in den folgenden Abbildungen die ausgezogenen Kurven die spektrale Intensitätsverteilung des Primärlichtes, die schraffierten Flächen diejenige der Sekundärstrahlung darstellen). Fluorescenzlicht dagegen ist — mit der einen Ausnahme der uns hier weniger interessierenden Resonanzstrahlung gewisser einatomiger Gase und Dämpfe — stets von anderer, und zwar (wieder mit einer hier zunächst unwesentlichen Einschränkung) von größerer Wellenlänge als das Primärlicht: STOKESsche Regel. Solange es sich um Flüssigkeiten handelt, besteht das Emissionsspektrum aus einer oder auch aus mehreren unscharfen Banden, die an irgendeiner Stelle des ultravioletten oder sichtbaren Spektrums liegen können: wenn überhaupt Fluorescenz erregt wird, ist die Intensitätsverteilung in diesen Banden ganz unabhängig von der Wellenlänge des Primärlichtes, es macht insbesondere keinerlei Unterschied, ob man zur Erregung weißes oder monochromatisches Licht verwendet, nur die gesamte Intensität der Bande wird dadurch beeinflußt (Fig. 3). Entsprechend der STOKESschen Regel wird man also blauviolette Fluorescenz, die aber nur für ganz bestimmte Lösungen — etwa Chininsulfat in Wasser — charakteristisch ist, nur dann beobachten, wenn das erregende Licht ultraviolette Strahlen enthält, während das Blauviolett selbst darin völlig fehlen kann. Voraussetzung für die Fluorescenz ist, daß ein Teil des einfallenden Lichtes in der Flüssigkeit *absorbiert* wird, d. h. man wird die größte Fluorescenzausbeute (bezogen auf gleiche *einfallende* Energie) dann erhalten, wenn die Wellenlänge des Primärlichtes mit der jenigen einer Absorptionsbande der Lösung koinzidiert. Im allgemeinen wird aber dann nicht die totale absorbierte Energie als Fluorecenz remittiert, meist wird sie sogar zum größten Tei[1]

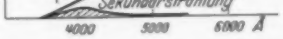


Fig. 2[1]. Zusammenhang zwischen der spektralen Intensitätsverteilung von Primär- und Sekundärstrahlung im Tyndalleffekt bei Erregung mit weißem Licht.

auf andere Weise — als Wärme, evtl. zu chemischen Reaktionen — verbraucht, doch sind auch Fälle besonders günstiger Fluorescenzausbeute bekannt, wo diese (nunmehr bezogen auf *absorbierte* Energie) nicht weit unter 100% liegt. Bei der Fluorescenz also — und das gilt jetzt ganz allgemein, die oben erwähnte Resonanzstrahlung mit eingeschlossen — handelt es sich um zwei zeitlich nicht zusammenfallende Prozesse: erst den Absorptionsakt, dann den Emissionsakt; das Zeitintervall zwischen dem Abschluß des ersten und dem Momente, indem der zweite zur Hälfte abgelaufen ist (die mittlere Abklingungsdauer[2]) ist zwar häufig nur sehr kurz (zwischen 10^{-7} und 10^{-9} sec.), aber mit den uns

[1] Anmerkung zu Fig. 2—4. Die Kurven der Figuren 2—4 sollen kein quantitatives Bild der absoluten Intensitäten darstellen, sondern nur die spektrale Lage der einzelnen Emissionsbanden angeben.

[2] Für diese Überlegungen ist es ohne Belang, ob man sich die Emission jedes einzelnen Moleküls als eine zeitlich infolge der Strahlungsdämpfung abklingende Schwingung im klassischen Sinne denkt, oder im Sinne der BOHR-EINSTEINschen Vorstellung als einen absolut momentanen Prozeß, der aber dann bei dem einen Atom früher, beim anderen später eintritt.

heute zur Verfügung stehenden Methoden auf wenige Prozent genau meßbar. Die Streuung dagegen bedeutet — ganz analog einer Spiegelung, in die sie unter geeigneten Bedingungen auch übergehen kann —, abgesehen von einem möglichen Phasensprung, eine bloß in andere Richtung abgelenkte unmittelbare Fortsetzung der einfallenden Welle: im Moment, wo diese abgeschnitten wird, setzt auch jene aus; wennschon für das Tyndallicht selbst wegen seiner allzu kleinen Intensität hierüber keine Messungen vorliegen, existieren einwandfreie Beobachtungen, nach denen bei einer Spiegelung die Nachleuchtdauer selbst im Vergleich mit 10^{-9} sec. noch sehr klein ist. Da beim Tyndalleffekt ein Absorptionsprozeß überhaupt nicht vorkommt — was schon darin sich zeigt, daß man ihn im allgemeinen an „weißen" Flüssigkeiten beobachtet, die im sichtbaren Gebiet keinerlei Absorptionsbanden besitzen —, so ist zwar sein relativer Ökonomiekoeffizient, d. h die Intensität des Streulichtes im Verhältnis zu der des Primärstrahls sehr klein (im Blauviolett meist von der Größenordnung 10^{-5}), sein absoluter Nutzeffekt dagegen beträgt immer 100%, d. h. alle Energie, die durch Streuung dem Primärstrahl entzogen wird, findet sich quantitativ im Streulicht wieder.

3. *Comptoneffekt.* Dieses „quantitativ" gilt aber nur in erster Annäherung; eine bereits länger bekannte Abweichung davon verursacht der Comptoneffekt, der jedoch allein bei der Streuung von Röntgenstrahlen, also von Licht sehr kleiner Wellenlänge, an freien bzw. schwach gebundenen Elektronen so großen Wert annimmt, daß er durch unsere heutigen Meßmethoden erfaßt werden kann. Im Sinne der Quantentheorie ist der individuelle Streuungsprozeß hervorgerufen durch den elastischen Zusammenstoß zwischen einem Lichtquant mit dem Impuls $mv = \frac{h\nu}{c}$ (ν: Frequenz, h: PLANCKEsches Wirkungsquantum, c: Lichtgeschwindigkeit) und einem Elektron oder Molekül der Masse M. Dabei gibt das Lichtquant mit der Änderung seiner Bewegungsrichtung auch einen Teil seiner kinetischen Energie an das getroffene Teilchen ab, der aber gemäß dem Impulssatz desto kleiner ist, je größer M im Verhältnis zu m. Bei der Streuung von Röntgenstrahlen mit relativ großem ν an Elektronen, deren Masse M relativ klein ist, ist die übertragene Energie noch groß genug, um leicht nachgewiesen werden zu können, und zwar sowohl durch die Rückstoßbewegung der streuenden Elektronen nach dem Zusammenstoß als durch die Verminderung der Energie des Lichtquants, die in der Herabsetzung der Frequenz ν, d. h. also in einer Verschiebung der gestreuten Röntgenlinie nach größeren Wellenlängen zu besteht. Theoretisch ist der gleiche Effekt auch bei der Streuung sichtbaren Lichtes an Molekülen vorhanden, nur läßt sich aus den hier mitwirkenden Größen von ν und M leicht berechnen, daß nicht allein die Rückstoßbewegung der Moleküle, sondern auch die Wellenlängenänderung des Streulichtes weit unter jeder Meßbarkeit bleiben muß.

4. *Ramaneffekt.* Die RAMANsche Entdeckung ging von der Beobachtung aus, daß wenn man zur Erregung von Tyndallstrahlung nicht, wie meist üblich, spektral unzerlegtes weißes Licht verwandte, sondern in den Weg des Primärstrahls ein Lichtfilter (F_1 in Fig. 1) einschaltete, das nur für das violette Ende des Spektrums durchlässig war, das Streulicht manchmal, wennschon mit sehr kleiner Intensität, Wellenlängen enthielt, die durch jenes Filter nicht hindurchgegangen sein konnten. Betrachtete man den Tyndallkegel durch ein zweites Filter (F_2), das umgekehrt alles kurzwellige Licht absorbierte, so hätte nach dem früher Gesagten der Beobachter überhaupt nichts mehr von dem Streulicht sehen dürfen, während tatsächlich ein schwacher grüngelber Lichtkonus zu erkennen war. Diese Erscheinung — an einer sehr großen Zahl möglichst sorgfältig gereinigten Flüssigkeiten sehr ungleicher Art (aliphatische Fettsäuren, Benzol, Wasser usw.) immer wieder beobachtet — wurde zunächst als eine schwache Fluorescenz gedeutet, was um so näher lag, als die eben besprochene Methode „der komplementären Filter" seit STOKES allgemein zum Nachweis von Fluorescenz verwandt wird (3).

Daß es sich hier in Wahrheit um ein ganz anderes Phänomen handelt, trat bereits deutlich hervor, als aus dem weißen Primärstrahl nicht mehr durch ein Lichtfilter nur der langwellige Teil des Spektrums entfernt sondern mit Hilfe eines Monochromators ein enges Spektralgebiet ausgeblendet wurde, dessen mittlere Wellenlänge sich schrittweise verändern ließ: nun erschien im Streulicht neben der Strahlung der von dem Monochromator gelieferten Wellenlänge immer durch ein gleich breites Intervall getrennt ein zweites schmales Emissionsgebiet, das sich, wie in Fig. 4 angedeutet, parallel mit der variierenden Monochromatorstrahlung im Spektrum verschob. Als dann RAMAN schließlich dazu überging, als Primärstrahlung statt des weißen Sonnen- oder Kohlenbogenlichtes das Licht eines Hg-Bogens zu benützen, dessen Spektrum aus wenigen, relativ sehr intensiven Linien besteht, da zeigte es sich, daß die Streustrahlung neben diesen noch immer am kräftigsten auftretenden Linien eine beträchtliche Zahl anscheinend nicht weniger scharfer Linien enthielt, die teilweise für ganz verschiedene Flüssigkeiten in ihrer Lage übereinstimmten, während doch auch wieder zwischen einzelnen Streuspektren charakteristische Unterschiede zu erkennen waren.

Zum Beweis dafür, daß man es hier wirklich nicht mit Fluorescenz zu tun hat (ein anderes bereits bekanntes optisches Phänomen konnte überhaupt nicht in Betracht kommen), führt RAMAN in seiner ersten vorläufigen Veröffentlichung (4) (5) ausdrücklich nur zwei Argumente an, die zunächst keine allzu große Überzeugungskraft besitzen. Das erste besteht darin, daß die „neue

Strahlung" beträchtliche Polarisation aufweist, von derselben Größenordnung wie die gleichzeitig beobachtete eigentliche Tyndallstrahlung von unveränderter Wellenlänge. Nun ist aber das Tyndalllicht, das zwar nach der elementaren Theorie unter den in Fig. 1 angegebenen Beobachtungsbedingungen (Beobachtungsrichtung senkrecht zum Primärstrahl) vollständig linear polarisiert sein sollte, wie durch die Arbeiten neuerer Forscher gezeigt wurde, zu denen auch RAMAN selbst gehört, häufig sehr stark — bis zu 50% — depolarisiert[1]. Andererseits ist das Fluorescenzlicht von Flüssigkeiten, das früher als immer unpolarisiert galt, nicht selten sehr merklich polarisiert, und da die Fluorescenz von Dämpfen unter Umständen rein linear polarisiert ist und das gleiche für Flüssigkeiten unter geeigneten Voraussetzungen auch nicht prinzipiell ausgeschlossen wäre, ist hier irgendeine sichere Unterscheidungsmöglichkeit offenbar nicht mehr gegeben. RAMANS zweites Argument: die äußerst geringe Intensität des Effektes klingt vielleicht noch weniger beweisend; denn durch hinreichende Verdünnung einer Farbstofflösung kann man natürlich auch deren Fluorescenz beliebig lichtschwach machen. Und doch dürfte hier ein wesentlicher Punkt getroffen sein: denn Fluorescenz, durch Lichtabsorption bedingt, *kann* doch auch sehr viel größere Helligkeit besitzen, die neue Strahlung dagegen, wenn sie wirklich nur eine Begleiterscheinung des Tyndalleffektes ist, tritt gerade dann auf, wenn die Primärstrahlung in der Flüssigkeit nicht absorbiert wird, und wird, da sie ihrerseits nur einen Bruchteil der gesamten Streustrahlung ausmacht, unter keinen Umständen wirklich lichtstark werden können.

Man sieht: große Bedeutung besäße der Nachweis, daß das Auftreten der neuen Strahlung ursächlich und quantitativ mit dem Tyndalleffekt gekoppelt ist. Dafür werden von RAMAN im weiteren Verlauf seiner ersten Mitteilung noch mehrfach Hinweise gegeben. Der wichtigste darunter ist vielleicht in der Angabe enthalten, daß beim Erreichen kritischer Zustände — sowohl in der Nähe der kritischen Temperatur von gasförmigem CO_2 als auch einer Lösung von Phenol in Schwefelkohlenstoff — gleichzeitig mit dem Auftreten der kritischen Opalescenz die neue Strahlung sehr viel heller wird; hierzu kommt die bloße Tatsache, daß man bei Einstrahlung blauen Lichtes überhaupt in Gasen wie CO_2 oder N_2O die neue Strahlung, freilich wegen sehr geringer Intensität nur mit einiger Schwierigkeit beobachten kann, während es absolut feststeht, daß sie in diesem Spektralgebiet weder Absorptionsbanden besitzen noch zur Fluorescenz erregt werden können. Ganz deutlich zeigt aber auch ein bloßer Vergleich der Fig. 3 und 4, daß das Verhältnis zwischen der Wellenlänge des Primär- und Sekundärlichtes für die Fluorescenz und für die neue Strahlung ein durchaus verschiedenes ist; und eine aus schmalen Linien bestehende Fluorescenzemission, die noch dazu, je nach der Wellenlänge des erregenden Lichtes, jedesmal eine andere Lage im Spektrum besitzt, ist vollends von dem, was wir sonst als Fluorescenz von Flüssigkeiten kennen, durchaus verschieden. So kann man kaum mehr daran zweifeln, daß hier wirklich ein neuer Effekt aufgefunden worden ist, den man konsequenterweise als *Ramaneffekt* zu bezeichnen haben wird.

[1] Theoretisch wird das dadurch erklärt, daß man den streuenden Molekülen keine Kugelsymmetrie sondern eine in manchen Fällen sehr große Anisotropie (Polarität) zuschreiben muß.

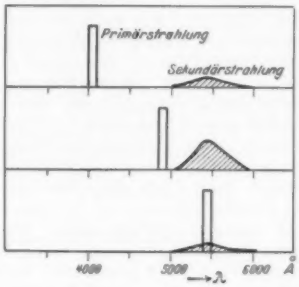


Fig. 3. Zusammenhang zwischen der spektralen Intensitätsverteilung von Primär- und Sekundärstrahlen in der Fluorescenz bei Anregung mit engem Spektralbereich.

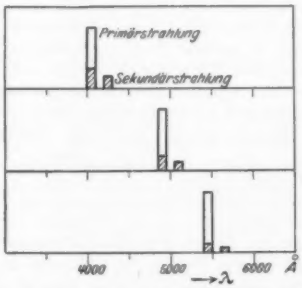


Fig. 4. Zusammenhang zwischen der spektralen Intensitätsverteilung von Primär- und Sekundärstrahlung im Tyndall- und Ramaneffekt bei Anregung mit engem Spektralbereich.

5. *Der Mechanismus des Ramaneffektes.* Bereits dadurch, daß RAMAN den neuen Strahlungseffekt in Parallele mit dem Comptoneffekt stellt, weist er auf den vermutlichen Mechanismus seiner Entstehung hin: die Strahlung von veränderter Wellenlänge kommt nicht, wie bei der Fluorescenz, dadurch zustande, daß die Primärstrahlung (bzw. ein Quant derselben) von einem Molekül absorbiert wird, dieser einen Teil der aufgenommenen Energie anderweitig verbraucht und den Rest als Lichtquant kleinerer Energie, d. h. kleinerer Frequenz wieder aussendet. Sondern im Gegenteil: der

Hauptbetrag des einfallenden Lichtquantes wird direkt gestreut, und nur ein kleiner Anteil geht bei diesem Akt auf das streuende Molekül über, so daß im Endeffekt wieder die Wellenlänge der Sekundärstrahlung nach Rot verschoben wird. Bis hierher ist die Analogie zum Comptoneffekt vollkommen; im Gegensatz zu diesem kann aber, wie wir sahen, nach dem Impulssatz die dem Strahl entzogene Energie nicht in kinetische Energie des Moleküls verwandelt, sie muß von ihm in anderer Form aufgenommen werden. Was diese Energieform sein mag, läßt RAMAN in seiner ersten Publikation noch einigermaßen unentschieden, doch neigt er sich schon dort am ehesten zu der Meinung, daß es sich um eine Anregung von Atomkernschwingungen in den Molekülen handeln dürfte.

Daß, sobald derartige Anregungsprozesse mit im Spiel sind, der Impulssatz in seiner gewöhnlichen Form für die Energieübertragung bei einem Zusammenstoß nicht mehr maßgebend ist, weiß man aus zahlreichen Untersuchungen über Kollisionen zwischen Elektronen und Atomen. Wenn z. B. Elektronen nicht zu großer Geschwindigkeit (die sie nach Durchfallen einer Potentialdifferenz von weniger als 20 Volt erlangt haben) durch einen mit Helium gefüllten Raum geschickt werden, so erleiden sie beim Zusammenstoß mit einem He-Atom eine Ablenkung aus ihrer Bewegungsrichtung ohne merklichen Energie- bzw. Geschwindigkeitsverlust: sie werden „gestreut", wie das Licht im Tyndalleffekt. In Wahrheit wird bei jedem Zusammenstoß ein sehr kleiner Teil der Bewegungsenergie auf das getroffene Atom übertragen, zu dessen Nachweis im Einzelfall zwar die Meßgenauigkeit nicht ausreicht, der aber durch Summation, nachdem ein Elektron an sehr vielen Zusammenstößen teilgenommen hat, sich doch bemerkbar macht: dieser Energieverlust, der nur wegen der Größe der Heliumatommasse im Vergleich mit der Elektronenmasse so klein bleibt, entspricht dem Comptoneffekt. Ist dagegen die Geschwindigkeit der Elektronen größer (etwa nach Beschleunigung durch eine Potentialdifferenz von 50 oder mehr Volt), so wird auch jetzt noch der größte Teil der Elektronen ohne merklichen Geschwindigkeitsverlust gestreut; ein anderer Teil jedoch kann bei einem Zusammenstoß das getroffene He-Atom in einen optisch erregten Zustand versetzen, wozu eine Mindestenergie von 20,7 Volt erforderlich ist: die hierbei verbrauchte Energie geht dem Elektron verloren, das nun also nach dem Streuprozeß nur mehr mit kleinerer Geschwindigkeit in veränderter Richtung weiterfliegt. Die vollständige Analogie zwischen diesem Phänomen und dem Ramaneffekt ist unverkennbar, wenn man die Fig. 5a und 5b miteinander vergleicht, von denen die erste die Geschwindigkeitsverteilung der Streuelektronen im Helium bei verschiedenen Primärgeschwindigkeiten nach DYMOND (6) darstellt, während die zweite eine Wiederholung von Fig. 4 ist, in der nur diesmal die Frequenzen statt der Wellenlängen als Abszissenmaßstab gewählt und überdies die relativen Intensitäten den wahren Verhältnissen mehr angeglichen worden sind. Wie groß das Verhältnis zwischen der Anzahl der Stöße mit und ohne Geschwindigkeitsverlust ist, hängt von heute noch nicht ganz zu übersehenden Bedingungen (der „Anregungsfunktion") ab. Da überdies das Helium-

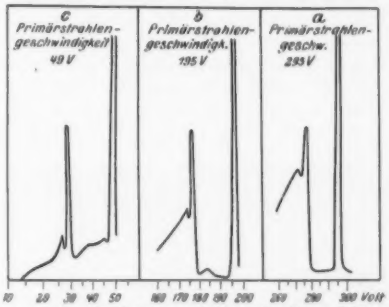


Fig. 5a. Geschwindigkeitsverteilung der Streuelektronen als Funktion der Primärelektronengeschwindigkeit in Helium nach DYMOND.

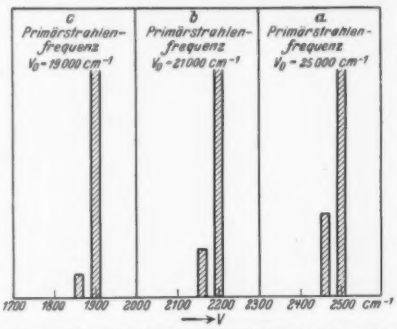


Fig. 5b. Spektrale Intensitätsverteilung des Streulichtes bei verschiedenen Frequenzen des Primärlichtes.

atom nicht nur eine einzige, sondern eine ganze Reihe von Anregungsstufen besitzt, so erhalten wir für die Streuelektronen nicht nur einen einzigen, sondern mehrere wohldefinierte Geschwindigkeitsverluste: an Stelle der ursprünglich einheitlichen Geschwindigkeit v_0 ist ein aus diskreten Geschwindigkeiten v_0, v_1, v_2 usw. zusammengesetztes Geschwindigkeitsspektrum getreten, gerade wie im Ramaneffekt bei Einstrahlung einer monochromatischen Linie nicht nur eine neue Linie, sondern eine ganze Folge solcher Linien erscheint.

Schließlich ist noch zu bemerken, daß die gleichen Überlegungen, die der Einfachheit halber hier für die Zusammenstöße von Elektronen mit Atomen und die dabei vorkommenden Elektronensprünge im Atom durchgeführt wurden, auch für die Zusammenstöße von Elektronen mit Molekülen und bei Anregung der Atomkernschwingun-

gen im Molekül gelten, nur daß diese Kernschwingungen zu ihrer Anregung sehr viel kleinerer Energiebeträge bedürfen, daß demgemäß die Energieverluste $h\nu$ den Elektronen bzw. der einfallenden Strahlung beim Streuprozeß sehr viel kleiner sind, d. h. daß die durch den Ramaneffekt neu entstehenden Linien gegenüber den Linien des Primärlichtes viel weniger weit nach größeren Wellen zu verschoben werden. Gerade dieser letzte Umstand dürfte die Entdeckung des Ramaneffektes erst möglich gemacht haben, worauf später noch zurückgekommen werden soll.

6. *Die Linien des Ramaneffektes.* Auf den Zusammenhang des neuen Effektes mit den intra-

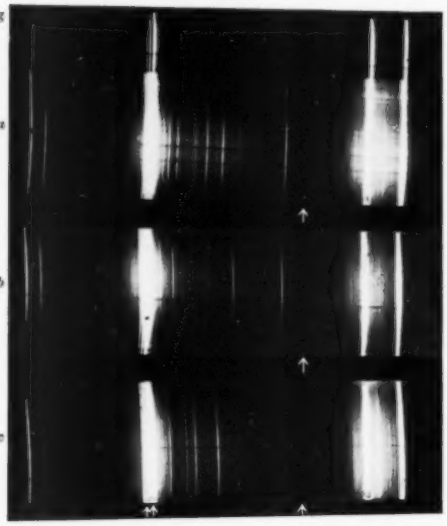


Fig. 6. Ramanspektra bei Erregung mit Hg-Bogenlicht. *a* Gemisch von Benzol und CCl_4. *b* C_2Cl_4. *c* $C_2H_2Cl_4$.

molekularen Schwingungen der Atomkerne hatte RAMAN u. a. z. B. daraus geschlossen, daß bei Durchstrahlung von Wasser und von Eis mit dem Lichte des Hg-Bogens die gleichen Linien auftraten; ebenso daß die Spektra verschiedener organischer Flüssigkeiten teilweise gleich, teilweise ungleich liegende Linien aufwiesen; man versteht das leicht, wenn man bedenkt, daß in diesen Verbindungen gewisse Molekülgruppen immer wieder vorkommen: die C-H-Gruppe, die C-C-Gruppe usf., und daß für jede derartige Gruppe eine aus den Atomgewichten und der Bindungsfestigkeit resultierende Kernschwingungsfrequenz charakteristisch ist, die allerdings durch den Einfluß sonstiger benachbarter Atome noch bis zu einem gewissen Grade modifiziert werden mag; d. h. es braucht die Kernschwingungsfrequenz etwa der C—H-Gruppe im Benzol und in einem aliphatischen Alkohol nicht genau übereinzustimmen. Die Zuverlässigkeit dieser Deutung für das Entstehen der Ramanlinien ist aber inzwischen schon sehr viel besser begründet worden, in erster Linie durch eine neue Veröffentlichung von RAMAN selbst, der, wie zu erwarten, seine zahlreichen Beobachtungen nunmehr auch quantitativ auszuwerten begonnen hat, dann auch durch zwei in den C. R. publizierten Mitteilungen von CABANNES und DAURE (8) sowie von ROGARD (9), die in allen wesentlichen Punkten mit den RAMANschen Resultaten übereinstimmen; schließlich habe auch ich selbst, wie vermutlich mancher andere, angeregt durch RAMANS erste Publikation, eine Anzahl von Versuchen über den Ramaneffekt durchgeführt, die an anderer Stelle ausführlich dargestellt werden sollen. Eindeutig scheint aus all diesen Arbeiten hervorzugehen, daß die Differenzen zwischen den Frequenzen (Wellenzahlen) der Primärlinien und den neuen Ramanlinien wirklich identisch sind mit Kernschwingungsfrqeuenzen der gleichen Substanzen, wie sie aus der Ultrarotforschung bekannt sind. Als einziges Beispiel sei hier nur eine Linie bei 5000 Å genannt, die bei Einstrahlung der blauen Hg-Linie 4358 Å im Streulicht aller organischen Flüssigkeiten mit einer C—H-Bindung (beim Chloroform oder Dichloracethylen so gut wie beim Benzol, Toluol oder Chlorbenzol) auftritt (in Fig. 6a und c ist diese Linie durch ↑ markiert), beim CCl_4 oder C_2Cl_4 dagegen fehlt (Fig. 6b); die Frequenzendifferenz $\frac{1}{4358} - \frac{1}{5000} = 2940\,\mathrm{cm}^{-1}$ entspricht der Frequenz einer ultraroten Linie bei 3,4 μ, die ihrerseits im Ultrarotspektrum all dieser Substanzen bekannt ist und dort der Bindung C—H zugeschrieben wird. Da die komplizierter gebauten organischen Moleküle im allgemeinen eine beträchtliche Anzahl von Kernschwingungsfrequenzen besitzen — wobei auch mögliche Kombinationen mehrerer solcher Frequenzen mitzuzählen sind —, so entspricht, wie schon erwähnt, jeder Primärlinie eine größere Zahl von Ramanlinien (die Spektrogramme der Fig. 6 mögen dafür als Beispiel dienen), und so besteht die Aussicht, aus einem einzigen Ramanphotogramm das ganze Ultrarotspektrum eines Stoffes, das sonst, wenn es sich über ein größeres Spektralgebiet erstreckt, nur durch sehr mühselige Messungen gewonnen werden kann, auf einen Schlag zu erhalten. Am Benzol ist es bereits RAMAN selbst gelungen, die Verschiebung von vielen Linien mit entsprechenden Ultrarotfrequenzen zu identifizieren. Zur wirklichen Sicherstellung der Methode erscheint es aber doch noch wünschenswert, sie an einem möglichst einfachen Stoff mit einer einzigen wohlbekannten Ultrarotfrequenz zu erproben[1].

Daß im übrigen für das Auftreten der einzelnen

[1] Eine Untersuchung des Ramaneffektes an flüssigem und gasförmigem HCl habe ich zu diesem Zweck gemeinsam mit Herrn M. CZERNY bereits in Angriff genommen.

Linien charakteristische Eigenschaften der individuellen Moleküle und nicht irgendwelche Mittelwerte, die aus dem Gesamtzustand der streuenden Flüssigkeit (etwa ihrer mittleren Dichteschwankungen) resultieren, entscheidend sind, ergibt sich einwandfrei daraus, daß man bei Durchstrahlung eines Gemisches zweier Substanzen (Benzol und Tetrachlorkohlenstoff) Ramanspektra von genau derselben Schärfe bekommt wie an reinen Stoffen und daß diese durch eine exakte Superposition der beiden Einzelspektra gebildet werden (vgl. Fig. 6a).

7. *Antistokessche Linien.* Durch Fig. 7 mögen die Energieverhältnisse in einem Molekül nach dem durch SOMMERFELD eingeführten Schema dargestellt werden: jede Horizontallinie bedeutet einen bestimmten Energiezustand (ein „Energieniveau") des Moleküls; diese Zustände sind darum diskret, weil das Molekül in seinen verschiedenen möglichen Kernschwingungen mit den Frequenzen ν_k', ν_k'' usw. nur ganze Energiequanten $h\nu_k'$, $h\nu_k''$ usw. aufnehmen kann, wobei wir uns hier darauf beschränken können, daß eine bestimmte Kernschwingung gar nicht oder nur mit einem Quant angeregt sei; gleichzeitige Anregung einer Schwingung ν_k' und ν_k'' kann als Äquivalent mit dem Auftreten einer neuen Schwingung der Frequenz $\nu_k' + \nu_k''$ gesetzt werden. In der Fig. 7

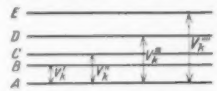


Fig. 7. Kernschwingungsenergieschema eines Moleküls mit Eigenfrequenz ν'_k.

entspricht das unterste Niveau A dem unangeregten Normalzustand des Moleküls, das nächstfolgende B liegt um die Erregungsstufe $h\nu_k'$ höher, weil zu seiner Erreichung die Kernschwingung mit der Frequenz ν_k' aufgenommen werden muß, welche die kleinste unter allen möglichen Atomschwingungen im Molekül ist; analog sei im Niveau C die Kernschwingungsfrequenz ν_k'', im Niveau D ν_k''' usw. angeregt, wobei $\nu_k' < \nu_k'' < \nu_k'''$. Als Maß für die Höhe dieser Energieniveaus verwenden wir, wie in der Spektroskopie allgemein üblich, die „Wellenzahl" $\frac{1}{\lambda}$ (die sich von der Frequenz durch den Faktor c unterscheidet: $\frac{1}{\lambda} = \frac{c}{\nu}$), für die wir im folgenden, einem allgemeinen unschönen Brauch folgend, wieder kurz ν schreiben, und die als reziproke Länge durch cm^{-1} gemessen wird[1].

Sind einige Kernschwingungsfrequenzen, etwa ν_k' und ν_k'' nur klein, so sind schon bei Zimmertemperatur eine beträchtliche Anzahl von Molekülen infolge der Gleichverteilung der Wärmeenergie in den Zuständen B und C, weniger schon in D usw. Wenn aber Moleküle sich auf dem Energieniveau B befinden, so können sie beim Zusammenstoß mit einem Lichtquant, d. h. bei einem Streuprozeß, ebensowohl Energie abgeben, wobei sie nach A zurückfallen, wie andere Moleküle, die sich im Moment der Streuung in A befinden, denselben Energiebetrag aufnehmen. Auch dieser Vorgang ist aus den Untersuchungen über die Zusammenstöße zwischen Elektronen und Atomen wohlbekannt: befindet sich das kollidierende Atom in angeregtem Zustande, der etwa durch vorangehende Lichteinstrahlung erreicht worden sein kann, so kann die Anregungsenergie des Atoms sich beim Zusammenstoß, der dann als Stoß zweiter Art bezeichnet wird, in kinetische Energie des Elektrons verwandeln. Und bei der Fluorescenzerregung finden wir den analogen Vorgang nochmals wieder: es können nämlich Teile des Fluorescenzspektrums kürzere Wellenlängen besitzen als das erregende Licht (wie im Fall c der Fig. 3); die für die Emission über das absorbierte Lichtquant hinaus nötige Zusatzenergie entstammt dabei gleichfalls der inneren Anregungsenergie (Wärmeenergie) der Moleküle. Da eine derartige Fluorescenz, bei der das sekundäre Licht kürzere Wellenlängen enthält als das primäre, der STOKESschen Regel widerspricht, bezeichnet man sie mit einem zwar nicht schönen aber prägnanten Namen als antistokessche Fluorescenz.

Ganz ebenso kommen „antistokessche" Linien im Ramaneffekt vor; sie sind gegen die primär eingestrahlte Linie um geradesoviel (nämlich um den Betrag $\delta\lambda_i = \frac{1}{\nu'_k}$) nach Violett verschoben wie die normalen Ramanlinien nach Rot. Auch diese Erscheinung wird in RAMANS erster Publikation als wahrscheinlich vorhanden vermerkt, ohne daß eine sichere Basis dafür erbracht würde; die neuere Arbeit enthält eine photometrische Registrierkurve des durch die blaue Hg-Linie am Benzol ausgelösten Spektrums, in der eine antistokessche Linie zu erkennen ist, allerdings nur so schwach angedeutet, daß wenn man nicht besonders darauf achtet, man sie wohl übersehen könnte. Dagegen sind auf den vielen der von mir gemachten Aufnahmen die antistokesschen Linien außerordentlich deutlich, so vor allem auf dem in Fig. 6c reproduzierten Spektrogramm, das bei Durchstrahlung von $C_2H_2Cl_4$ mit dem integralen Licht des Hg-Bogens erhalten wurde: an jeder erregenden Linie (am deutlichsten an der blauen Linie 4358 Å, in der Figur durch ↑↑ markiert) erscheint das normale, nach Rot zu verlaufende Ramanspektrum auf der kurzwelligen Seite spiegelbildlich wiederholt. Nur die Intensitätsverhältnisse sind im normalen und im antistokesschen Teil des Spektrums verschieden: die relative Intensität der normalen (nach Rot verschobenen) Linien, deren Wellenlänge durch Energieaufnahme

[1] Neben den Wellenzahlen findet man in der neueren Atomphysik häufig als Energiemaß statt der in der Chemie allgemein üblichen cal/mol das Volt, nämlich die kinetische Energie eines durch die Potentialdifferenz 1 Volt beschleunigten Elektrons. Zur Umrechnung dient die Beziehung: 1 Volt = 23000 cal/mol = $8{,}11 \cdot 10^3\ cm^{-1}$.

bei den Übergängen $A \to B$, $A \to C$ usw. infolge der Streuung einer Primärstrahlung mit der Frequenz ν_0 bestimmt wird, hängt offenbar nur von der Wahrscheinlichkeit dieser Übergänge ab, so daß eine stark gegen die Primärlinie verschobene Ramanlinie (großes ν'_k) sehr wohl heller sein kann als eine weniger stark verschobene. Das Auftreten der antistokesschen Linien hängt zwar auch mit der Wahrscheinlichkeit der entsprechenden Übergänge $B \to A$, $C \to A$ usw. zusammen, ist aber in erster Linie an die *Existenz* von Molekülen in den Zuständen B, C ... gebunden, da nur wenn solche vorhanden, die entsprechenden Energiebeträge $h\nu'_k$ von ihnen beim Streuprozeß an die Strahlung abgegeben werden kann. Einigermaßen kräftig werden also bei Zimmertemperatur nur solche antistokessche Linien sein, die einem kleinen ν'_k entsprechen, d. h. die sehr nahe an der erregenden Linie liegen: mit wachsendem Abstand von ν_0 nimmt die Intensität der antistokesschen Linie — im Gegensatz zu den normalen Linien — schnell ab. Das entspricht durchaus den Beobachtungen, wie wegen der günstigen Lage einer sehr charakteristischen Liniengruppe auf dem Spektrum der Fig. 6c leicht zu erkennen ist: der Abstand der ersten Ramanlinie von der Primärlinie ν_0 (etwa 4358 Å, dasselbe wiederholt sich aber auch bei den anderen Hg-Linien) beträgt hier nur 180 cm^{-1}, und da die mittlere kinetische Energie der Atome bei Zimmertemperatur von der Größenordnung 0,02 Volt = ca. 160 cm^{-1} ist, muß sogar die Mehrzahl aller Moleküle in bezug auf die Kernschwingungsfrequenz $\nu_k' = 180$ cm^{-1} bereits erregt sein; die antistokessche Linie $\nu_0 + \nu_k'$ muß also ebenso kräftig, vielleicht sogar mit noch größerer Intensität im Spektrogramm erscheinen als die symmetrisch gelegene normale (stokessche) Linie $\nu_0 - \nu_k'$; für andere Kernschwingungsfrequenzen mit größeren ν_k' werden die antistokesschen Glieder relativ immer schwächer, für diejenige mit $\nu_k' = 3400$ (die wir weiter oben der Bindung $C-H$ zuschrieben) ist die antistokessche Linie überhaupt kaum mehr wahrzunehmen, während die entsprechende Stokessche Linie zu den kräftigsten im ganzen Spektrum gehört.

8. *Zusammenhang mit der Dispersionstheorie.* Die Existenz der hier beschriebenen Erscheinung: das Auftreten von Kombinationslinien mit Frequenzen $\nu_0 \pm \nu_a'$ bei der Streuung von Licht einer Frequenz ν_0 an Molekülen mit Eigenfrequenzen ν_a' ist schon in der Dispersionstheorie gefordert, die KRAMERS auf Grund der BOHRschen Auffassung von der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Atomen entwickelt hat; noch vor KRAMERS hat sie SMEKAL in einer allerdings weniger exakten, mehr phänomenologischen Form in einer an diese Zeitschrift gerichteten Notiz vorausgesagt. Es besteht wohl kein Zweifel, daß mehr als ein Forscher daraufhin versucht hat, das Phänomen zu beobachten; daß dies bis zum Tage der RAMANschen Entdeckung nicht gelang, liegt wohl sicher daran, daß man zunächst, um unter möglichst einfachen Bedingungen zu arbeiten, die Beobachtungen an Gasen, am liebsten an einatomigen Gasen oder Dämpfen angestellt haben dürfte: so daß also ν_a die Frequenz einer (im Sichtbaren oder Ultraviolett gelegenen) Absorptionslinie, am ehesten vermutlich einer Resonanzlinie gewesen wäre. Wäre nun beispielshalber diese Absorptionslinie bei 5000 Å gelegen (je kürzer die Wellenlänge, desto ungünstiger werden die Verhältnisse), so müßte man, damit die Linie $\nu_0 - \nu_a$ auch noch in den bequem photographierbaren Teil des Spektrums zu liegen käme, als Primärlinie eine solche im Ultraviolett, etwa bei 2500 Å, wählen. Nun muß man aber, um eine beobachtbare Intensität des Ramaneffektes zu erhalten, einen noch beträchtlich stärkeren molekularen Tyndalleffekt erzielen (da ja nur einige Prozent der gesamten Streuenergie mit veränderter Wellenlänge auftritt), d. h. man müßte mit Dampfdrucken von mindestens einer Atmosphäre oder noch darüber arbeiten. Bei solcher Dichte haben alle Metalldämpfe (andere Gase mit Resonanzlinien im sichtbaren oder im langwelligen Teil des Ultraviolett existieren nicht!) bekanntlich so intensive kontinuierliche Absorptionsbanden im ganzen kurzwelligen Spektralgebiet, daß eine diesem angehörende Primärlinie überhaupt nicht mehr gestreut sondern quantitativ absorbiert würde. Der große Vorteil der RAMANschen Versuche besteht eben darin, daß sie statt mit den großen Absorptionsfrequenzen ν_a von Atomen mit den ultraroten Molekülfrequenzen ν_k arbeiten: daher bleiben die nur wenig verschobenen neuen Linien im selben Spektralgebiet wie die Primärlinien, das man jetzt für beide gemeinsam so wählen kann, daß eine merkliche Absorption nicht stattfindet. Andererseits aber ist es nun auch möglich, Flüssigkeiten mit ihrer so sehr viel größeren Dichte und ihrem entsprechend viel größeren molekularen Tyndalleffekt zu verwenden, die zwar keine scharfen Absorptionslinien im Sichtbaren wohl aber sehr gut definierte Absorptionbanden im Ultrarot aufweisen. Daß allerdings diese Ultrarotbanden so schmal sind, daß man durch ihre Kombination mit einer scharfen Primärlinie eine kaum weniger scharfe Ramanlinie[1] erhält, hätte man vor dem Gelingen des Versuches wohl kaum erwartet.

Im übrigen stehen die Forderungen der KRAMERSschen Dispersionstheorie durchaus mit den im vorigen Abschnitt enthaltenen Ausführungen über

[1] Bei stärkerer Auflösung wird sich wohl doch eine gewisse Verbreiterung der Ramanlinien nachweisen lassen, schon allein infolge der Rotation der Moleküle, durch die in Gasen die Kernschwingungsbanden in einer Folge von Einzellinien zerfallen, die jedoch schon bei höheren Drucken ineinander verfließen. Bei einigen Flüssigkeiten hat RAMAN statt verschobener schmalen Linien relativ breite Banden erhalten. Da sich unter diesen Flüssigkeiten auch das Wasser befindet, mag das vielleicht mit der Bildung polymerer Moleküle zusammenhängen, durch welche die Kernschwingungsfrequenzen in ungleichmäßiger Weise gestört werden.

die relativen Intensitäten der einzelnen Linien, insbesondere der stokesschen und antistokesschen Linien, im Einklang. Die neue SCHRÖDINGERsche Wellenmechanik dagegen scheint ihnen zu widersprechen. In ihrem Sinne könnte eine Ramanlinie der Frequenz $\nu_0 \pm \nu_k'$ überhaupt nur dann entstehen, wenn sowohl das untere als das obere Energieniveau, deren Abstand die Frequenz ν_k' definiert (also etwa A und B in Fig. 7) mit Molekülen besetzt ist; ist die Zahl der Moleküle in den Zuständen A, B, $C \ldots$ durch N_A, N_B, $N_C \ldots$ gegeben, so wäre die Intensität der einzelnen Ramanlinien wesentlich durch die Produkte $N_A \cdot N_B$, $N_A \cdot N_C$ usw. bestimmt und müßte also, da ja die N_i mit wachsendem ν_k' schnell abnehmen, mit zunehmendem Abstand von der Primärlinie immer geringer werden. Dagegen müßte für jedes gegebene ν_k' die stokessche und die antistokessche Linie gleiche Intensität besitzen. Diese beiden Aussagen werden, wie wir sahen, durch die Beobachtungen nicht bestätigt; es ist der hier vorliegende Fall nur ein besonders auffälliges und deutliches Beispiel für eine Schwierigkeit, die auch auf anderen Gebieten der Optik für die Auslegung der Wellenmechanik sich zeigt. Und so wird es wohl notwendig sein, in diesem Punkt die Theorie oder zum mindesten die Interpretation der aus ihr hergeleiteten Gleichungen zu modifizieren.

9. *Weitere Probleme.* Die Frage nach der Kohärenz der neuen Strahlung wird auch schon in RAMANS erster Publikation gestreift. Zu ihrer Beantwortung scheint ein sehr einfacher Weg sich zu bieten. RAMAN selbst hat bereits gezeigt, daß im Wasser und krystallinem Eis die gleichen verschobenen Linien bzw. Banden auftreten. Es lag nahe, analoge Untersuchungen an anderen Krystallen auszuführen; als dieses Problem eben in Angriff genommen werden sollte, wurde uns durch briefliche Mitteilung bekannt, daß LANDSBERG und MANDELSTAMM in Moskau bereits, unabhängig von RAMAN, am Quarz und einigen anderen Krystallen verschobene Linien beobachtet hatten[1]. Der gewöhnliche molekulare Tyndalleffekt ist, wie bereits erwähnt, in Krystallen wegen der regulären Anordnung der Moleküle einerseits, der Kohärenz der Streustrahlung andererseits nur sehr schwach; seine Intensität wächst bei Erwärmung, entsprechend der zunehmenden molekularen Unordnung, wie LANDSBERG gezeigt hat, proportional mit der absoluten Temperatur (10). Ändert sich die Intensität der Ramanstrahlung im gleichen Sinne, so ist auch sie kohärent — dann würde nämlich auch sie im idealen Krystall beim absoluten Nullpunkt durch Interferenz vollkommen vernichtet, und ihre tatsächliche Beobachtbarkeit wird nun durch die Störung der Ordnung verursacht. Die Erwartung, daß der Ramaneffekt an Quarzglas wegen der hier bestehenden vollständigen Unordnung der Moleküle den Effekt an einem Krystall um ein vielfaches übertreffen würde, hat sich nicht bestätigt. Doch ist dies negative Resultat nicht eindeutig, eine Durchführung des Versuchs an ein und demselben Krystall bei verschiedenen Temperaturen wäre von größerer Überzeugungskraft. An sich ist ein Fehlen von Kohärenz im Ramaneffekt, dadurch verursacht, daß jeder Streuprozeß gleichzeitig mit dem Energieverlust auch einen Phasensprung von unbestimmter Größe zur Folge hat, aus Analogie zum Comptoneffekt ziemlich wahrscheinlich; für diesen haben KALLMANN und MARK durch Untersuchung an Krystallpulvern aus dem Fehlen von Interferenzmaximis nachgewiesen, daß die den verschobenen Linien entsprechenden Wellenzüge im Gegensatz zu den regulär gestreuten Röntgenstrahlen inkohärent sind (11). Gilt das gleiche für den Ramaneffekt, so wäre dessen Anwachsen beim Erreichen kritischer Zustände allerdings auf eine irrtümliche Beobachtung zurückzuführen. Dann ist der Ramaneffekt, im Gegensatz zum Tyndalleffekt, überhaupt kein Schwankungsphänomen mehr, seine Intensität wird außer durch die Zahl der Moleküle nur noch durch die Wahrscheinlichkeit der anzuregenden Übergänge in den Molekülen bedingt.

Eine Abhängigkeit der Wellenlänge des Ramanlichtes von der Beobachtungsrichtung relativ zum Primärstrahl ist keinesfalls zu erwarten; für die Richtungsverteilung der Intensität dürften dieselben Bedingungen maßgebend sein wie für die des gewöhnlichen Tyndalleffekts, was wohl schon aus dem gleichen Polarisationszustand beider Strahlungen folgt.

Noch folgende Fragestellung drängt sich auf: der Ramaneffekt ist bis jetzt nur sichergestellt an Molekülen mit ultraroten Absorptionsbanden. Homöopolare zweiatomige Moleküle wie N_2 oder J_2 besitzen zwar Kernschwingungen mit wohldefinierter Eigenfrequenz, aber wegen des Fehlens eines elektrischen Moments keine diesen Frequenzen entsprechende ultrarote Banden: d. h. diese Frequenzen lassen sich nicht durch Absorption ultraroten Lichtes anregen. Dagegen können sie, wie man aus Messungen von HARRIES weiß, durch Elektronenstoß angeregt werden (12). Es wird interessant sein festzustellen, wie sie sich gegenüber der Einwirkung kurzwelliger Strahlung, d. h. sichtbaren Lichtes erhalten: mit anderen Worten, ob auch an ihnen ein Ramaneffekt hervorgerufen werden kann oder nicht. Versuche hierüber sind bereits im Gange[1].

So werden sich, je größer die Zahl der Forscher wird, die sich mit dem Stoff zu beschäftigen beginnen, in immer wachsender Zahl neue Probleme bieten. Denn darüber kann kein Zweifel bestehen: durch seine Entdeckung hat RAMAN ein großes, gänzlich neues Gebiet für die Spektroskopie erschlossen.

[1] *Anmerkung bei der Korrektur:* vgl. diese Zeitschr. H. 28, 557 (1928).

[1] *Anmerkung bei der Korrektur:* An flüssiger Luft konnte nach 20stündiger Exposition keine Andeutung von verschobenen Linien erhalten werden unter Versuchsbedingungen, unter denen die andereren untersuchten Substanzen sehr kräftige Ramanspektra ergaben.

Literatur.

1. M. v. Smoluchowski, Ann. Physik **25**, 905 (1908).
2. A. Einstein, Ann. Physik **33**, 1275 (1910).
3. K. S. Krishnan, Philosophic. Mag. **50**, 697, 192.
4. C. V. Raman and H. P. Krishnan, Nature (Lond.) **121**, 501 (1928).
5. C. V. Raman, Ind. J. Phys. **2** III, 1 (1928).
6. E. G. Dymend, Physic. Rev. **29**, 433 (1927).
7. C. V. Raman and K. S. Krishnan, Ind. J. Phys. **2** IV, 399 (1928).
8. J. Cabannes et P. Dame, C. R. **186**, 1533 (1923).
9. G. Rogard, C. R. **186**, 1107 (1928).
10. Gr. Landsberg, Z. Physik **43**, 773 u. **45**, 442 (1927).
11. H. Kallmann und H. Mark, Z. Physik **36**, 190 (1926).
12. W. Harries, Z. Physik **42**, 26 (1927).

Grundprobleme der Geologie Europas.

Von S. v. Bubnoff, Breslau.

II. Ureuropa und das Rätsel der krystallinen Schiefer. Exzeptionalismus und Aktualismus.

In dem ersten Aufsatz[1] habe ich gezeigt, daß der Unterschied superkrustaler und interkrustaler Gesteine zwar gewisse Komplikationen in unser Denkschema hineinbringt, daß wir aber bei beiden eindeutige Kriterien besitzen, um die Zeitfolge und mithin auch die Entstehungsart zu ergründen. Nun besteht aber eine ganz große Gruppe von Gesteinen, die man nicht ohne weiteres in dieses Schema einordnen kann — das sind die krystallinen Schiefer. Mit den Eruptivgesteinen haben sie den Mineralbestand und die Krystallinität, d. h. die Bildung durch Krystallwachstum, nicht durch Zusammenschwemmung, gemeinsam. Mit den Sedimentgesteinen verbindet sie der mehr oder weniger deutliche Lagenbau, der oft einer Schichtung außerordentlich ähnlich ist. Ja, es gibt Gegenden, wo man einen allmählichen Übergang normaler, d. h. kaum veränderter superkrustaler Sedimente in krystalline Schiefer unmittelbar verfolgen kann. Fast immer sind diese Gesteine durch Gebirgsbildung in äußerster Weise verwandelt — gefaltet, gestaucht; ferner werden sie meistens von sicher interkrustalen Gesteinen so weitgehend durchsetzt, daß eine Entzifferung der ursprünglichen, zeitlichen und räumlichen Beziehungen fast hoffnungslos erscheint.

Dieser — man könnte sagen paradoxe — Charakter der krystallinen Schiefer, denen gegenüber unser erörtertes Denkschema versagt, spiegelt sich am besten in der Unzahl von Theorien wider, die, seit der Geburt der Geologie als Wissenschaft, die Entstehung dieser Gesteine deuten sollten. Offenbar ergeben sich bei der Betrachtung zwei Denkmöglichkeiten. Entweder sind diese Gesteine superkrustal entstanden; dann können sie aber nur in einer Zeit gebildet worden sein, als die Bedingungen der Gesteinsbildung auf der Erdoberfläche andere waren als heute; sie wären also gleichsam Zeugen der ältesten Vergangenheit der Erde, Reste der ersten Erstarrungskruste, gebildet zu einer Zeit, als die Temperatur an der Oberfläche eine andere, und zwar viel höhere war als heute. Oder aber sie sind interkrustal entstanden, dann können sie sich noch heute bilden in den tiefen, uns nicht zugänglichen Teilen der Erde.

Es ist nun ungemein charakteristisch, daß die Auffassung immer wieder zwischen diesen Denkmöglichkeiten — der exzeptionalistischen (d. h. besondere Möglichkeiten annehmenden) und der aktualistischen (d. h. von noch heute wirksamen Prozessen ausgehenden) hin und her schwankte.

Für die erste Möglichkeit schienen verschiedene Tatsachen zu sprechen. Erstens zeigte sich, daß in Skandinavien und Finnland, wo die krystallinen Schiefer die größte Verbreitung besitzen, eine diskordante Überlagerung durch unveränderte Gesteine mit der ältesten uns bekannten Fauna — der kambrischen — sicher nachweisbar ist. Die Gesteine sind also *dort* unleugbar älter als alles und bekannte Leben auf der Erde, sie führen keine Lebewesen und entsprechen einer uralten, azoischen oder archäischen Periode. Diese Beobachtung wurde in den verschiedensten Teilen der Erde wiederholt, und da man stellenweise auch direkte Übergänge der hochkrystallinen Schiefer in überlagernde normale Sedimente zu erkennen meinte, so schien die Deutung der krystallinen Schiefer als Reste der ersten Erstarrungskruste der Erde, die überall, als ältestes Glied der Schichtenfolge, die normalen superkrustalen Gesteine unterlagert, recht einleuchtend zu sein.

Die Erschütterung, welche diese Theorie in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts erlitt, ging von verschiedenen neuen Beobachtungen aus. In Norwegen erkannte man, daß krystalline Schiefer weitgehend auf unveränderten superkrustalen Gesteinen liegen; hielt man an ihrem höheren Alter fest, so mußte man zu Hilfshypothesen über nachträgliche Umlagerung greifen, um mit dem fundamentalsten Lagerungsgesetz nicht in Widerspruch zu geraten. Ich werde auf diese Hypothesen noch später zu sprechen kommen. Noch wichtiger war der in Finnland erbrachte Nachweis, daß man in den krystallinen Schiefern Gesteine findet, die sich noch deutlich als Konglomerate erweisen, d. h. als Geröllpackungen, die unter Mitwirkung bewegten Wassers entstanden sind, also unter Bedingungen, die von denen an heutigen Küsten kaum nennenswert abweichen. Mit Hilfe dieser Konglomerate, welche ja Trümmermassen zerstörter, also älterer Gesteine darstellen, und mit Hilfe von deutlichen Diskordanzen innerhalb der krystallinen Schiefer gelang es Sederholm, die Gesteine Finnlands zeitlich zu gliedern, d. h. nachzuweisen, daß hier nicht eine Formation, sondern eine ganze Reihe von Forma-

[1] Naturwiss. **16**, 111. (1928).

tionen vorliegt, die durch Zeiten der Gebirgsbildung, durch Meeresüberflutungen, durch vulkanische Ergüsse usw. voneinander getrennt sind. In Wahrheit erscheint, bei der enormen Mächtigkeit dieser Gesteine, die alte, azoische Periode der Erdgeschichte länger als die spätere, organische, und sie umschließt Perioden, in denen die Bildungsart der Gesteine von der heutigen keineswegs abweicht.

War damit schon der exzeptionalistischen Betrachtungsweise ein schwerer Stoß versetzt, so wurde sie vollkommen unwahrscheinlich, als in den Alpen der Nachweis gelang, daß echte kristalline Schiefer in Gesteine übergehen, welche durch ihren Inhalt an Versteinerungen einwandfrei als jung, d. h. der Juraperiode zugehörig, bestimmt werden können. Dieser Nachweis ist dann an verschiedenen Stellen der Welt für verschiedene Formationen gelungen, so daß man heute ganz allgemein sagen kann, daß die kristalline Beschaffenheit noch kein Beweis für ein sehr hohes Alter ist.

Bis zu einem gewissen Grade war dadurch der Streit zugunsten der aktualistischen Auffassung entschieden; es ist festgestellt worden, daß kristalline Schiefer nicht nur in der ersten Erstarrungszeit der Erde gebildet wurden, und es ist bewiesen worden, daß sie zum Teil aus umgewandelten Gesteinen bestehen, die ursprünglich unseren normalen, an der Oberfläche gebildeten Gesteinen glichen. Damit war aber das Rätsel noch keineswegs gelöst, denn eine solche Deutung paßte nur auf einen Teil der kristallinen Schiefer. Die Untersuchungen von ROSENBUSCH und SAUER im Schwarzwald hatten gezeigt, daß man neben zweifellos aus alten Sedimenten entstandenen kristallinen Schiefern — den Paragneisen, auch andere unterscheiden kann, die nach der chemischen Beschaffenheit, nach der Mineralführung und nach dem gesamten Erscheingungsbild sicher ursprüngliche interkrustale Erstarrungsgesteine — Orthogneise sind. Ein normaler Orthogneis unterscheidet sich von einem normalen Granit lediglich dadurch, daß seine Mineralgemengteile in Lagen angeordnet sind und keine deutlichen Kristallbegrenzungen besitzen, während im Granit die Gemengteile richtungslos liegen und, zum Teil wenigstens, deutliche Kristallflächen aufweisen.

Die kristallinen Schiefer sind demnach überhaupt nichts Einheitliches, sondern sie besitzen eine superkrustale, an der Oberfläche gebildete, und eine interkrustale, aus Schmelzfluß erstarrte Komponente. Oft wechseln beide lagenweise, konkordant, miteinander ab, und darin offenbart sich schon der Unterschied gegenüber den gewöhnlichen interkrustalen Schmelzmassen, den Granitmassiven usw., welche meist diskordant die superkrustalen Gesteine durchsetzen und diese höchstens an der Berührungsstelle durch ihre Hitzewirkung verändern. Bei den oberflächlichen Gesteinen ist die durch den Schmelzfluß hervorgerufene Metamorphose (Veränderung, Umkrystallisation) lokal, auf die Berührungsstelle, den Kontakt, beschränkt, bei den kristallinen Schiefern ist sie regional und zeigt oft keine Abhängigkeit vom eingedrungenen Schmelzfluß.

Die aktualistische Auffassung gilt also nur insofern, als bei den kristallinen Schiefern zum Teil ursprünglich Gesteine vorliegen, die den heute sich bildenden gleichen, und als der Prozeß ihrer Umwandlung mehrfach im Laufe der Erdgeschichte möglich war. An der Oberfläche der Erde ist dieser Prozeß aber nicht zu beobachten, und es scheinen daher unsere normalen Kriterien der Zeitbestimmung zunächst zu versagen. Das ist besonders in Finnland der Fall, wo SEDERHOLM Gänge von basaltischem Gestein (Diabas) aus einem Granit beschrieben hat, die also eigentlich jünger als dieser sind; an anderen Stellen durchsetzt aber der Granit den Diabas, scheint also dort jünger zu sein. Ich komme weiterhin auf dieses Paradoxon noch zurück.

Wir kommen durch diese Überlegungen dazu, zwei Sachen scharf zu unterscheiden: 1. *die Bildung eines Gesteins*, welche superkrustal oder interkrustal vor sich gehen kann und demnach jeweils verschiedenen Gesetzen unterliegt, und 2. *die Umwandlung des Gesteins* zu einem kristallinen Schiefer, die an der Oberfläche nicht stattfinden kann, also interkrustal vor sich gehen muß. Diese Umwandlung muß unter gewissen ziemlich homogenen Bedingungen stattgefunden haben, da sie Gesteinen verschiedener Ausgangsart einen gleichförmigen Typus aufprägt. Insbesondere muß betont werden, daß der in den kristallinen Schiefern zu beobachtende Lagenbau (Paralleltextur) mit der Schichtung nicht ohne weiteres gleichgesetzt werden darf. Schon in normalen Sedimenten, welche einem stärkeren gerichteten Druck ausgesetzt waren, kann man häufig eine Schieferung sehen, welche die ursprüngliche Schichtung spitzwinklig schneidet, aber oft so stark ist, daß sie den ursprünglichen Schichtenbau verdeckt. Die regelmäßig in kleine Säulchen zerfallenden Griffelschiefer sind ein Beispiel ungefähr gleichstarker Ausbildung von durch Absatz entstandener Schichtung und durch Druck entstandener Schieferung. Die Parallelanordnung der Mineralien kann aber auch bei einem aus Glutfuß entstandenen Gestein durch Bewegung, also durch ein Fließen des noch nicht ganz erstarrten Magmas (d. h. eben des Glutfußes) zustande kommen. Wir erkennen daraus, daß bei den kristallinen Schiefern auch das normale Alterskriterium versagt, denn der Lagenbau braucht mit dem Alter der oberen und unteren „Schichten" nichts zu tun zu haben.

Physikalische Betrachtungsweise.

Bis zu diesem Punkt war unser Gedankengang rein geologisch, denn er ging von der Beobachtung der sichtbaren Verhältnisse und von ihrem Vergleich mit bekannten Erscheinungen aus. Es ist aber offensichtlich, daß wir mit dieser Methode

allein nicht weiterkommen, wenn sie uns zwingend dazu führt, die Bildung der krystallinen Schiefer in das nicht unmittelbar sichtbare interkrustale Gebiet zu verlegen. Nur ganz allgemein kann gesagt werden, daß dort die Verhältnisse insofern anders sein werden wie an der Oberfläche, als mit der Tiefe zwei Faktoren sich grundsätzlich ändern: Temperatur und Druck. Es liegt auf der Hand, daß wir hier physikalisch-chemische Erfahrungen zu Rate ziehen müssen, letzten Endes das Experiment über das Verhalten bestimmter Stoffe bei hohem Druck und hoher Temperatur. Allerdings ist dieser Ersatz durch eine andere Methode insofern nicht ganz vollwertig, als die Maßstäbe der Natur (d. h. Temperatur von einigen tausend Grad und Drucke von zehntausenden Atmosphären) doch nicht erreichbar sind; und das einfache Extrapolieren der experimentell gewonnenen Ergebnisse auf veränderte Maßstäbe hat sich oft als fraglich, ja direkt als falsch erwiesen. Letzten Endes gewinnt man also auch hier nur Anhaltspunkte, die, wie im ersten Artikel gezeigt, mit unmittelbaren Beobachtungen sinngemäß kombiniert werden müssen.

Was die krystallinen Schiefer von den anderen beiden Gesteinsgruppen unterscheidet ist: 1. die krystalline Beschaffenheit, 2. die Regelung des Gefüges, d. h. die mehr oder weniger deutliche Parallelität der Gemengteile. Im Gegensatz zu den typischen Erstarrungsgesteinen, in denen die einzelnen Minerale nacheinander in gesetzmäßiger Abhängigkeit von dem jedem zukommenden Schmelzpunkt erstarrten und richtungslos-körnig gelagert sind, zeigen die krystallinen Schiefer keine deutliche Ausscheidungsfolge, vielmehr ein fast gleichzeitiges Auskrystallisieren aller Mineralarten und zugleich die Paralleltextur, die sich z. B. besonders deutlich in der Parallelanordnung der Glimmer kundgibt. Diese *„krystalloblastische"* Struktur ist also das spezifische Merkmal der krystallinen Schiefer.

Die Zunahme von Temperatur und Druck sind also die beiden Faktoren, welche die Metamorphose der normalen Gesteine zu krystallinen Schiefern regeln. Das *Temperaturgesetz* würde in seiner, den spezifisch geologischen Verhältnissen angepaßten Form lauten: bei Wärmezunahme bilden sich diejenigen Verbindungen (Minerale), welche bei ihrer Bildung Wärme absorbieren (und umgekehrt). Für die Druckzunahme ist das *Volumgesetz* maßgebend, d. h. die Tatsache, daß der hohe Druck die Bildung der Minerale mit kleinstem Molekularvolumen (im speziellen also mit größtem spezifischen Gewicht) begünstigt.

Daraus ergibt sich, daß man aus den Mineralkombinationen innerhalb der krystallinen Schiefer auf die Temperatur- und Druckverhältnisse bei ihrer Bildung schließen kann. Aus diesen rein physikalischen Überlegungen haben BECKE und GRUBENMANN eine Dreigliederung der krystallinen Schiefer nach der Bildungstiefe abgeleitet, für die jeweils bestimmte Mineralkombinationen maßgebend sind. Es ist hier noch zu berücksichtigen, daß man bei dem Begriffe Druck zwischen allseitigem (hydrostatischem) Druck, durch Auflagerung mächtiger Gesteinsmassen, und gerichtetem Druck (Streß), welcher insbesondere durch gebirgsbildende Vorgänge erzeugt wird, unterscheiden muß.

Die *unterste (Kata-)Zone* ist durch ein Überwiegen des Wärmegesetzes über das Volumgesetz ausgezeichnet, d. h. die Umwandlungsprozesse verlaufen unter negativer „Wärmetönung" (Wärmeabsorption). Der allseitige Druck ist gewaltig, der gerichtete wohl nicht so bedeutend, weil er sich in dem schon weitgehend plastischen Material in allseitigen Druck umwandeln muß. Die typischen Mineralien sind: Kalknatronfeldspate, Kalifeldspate, Pyroxene, einige Granate, Sillimanit, Olivin, Cordierit usw. Die typischen Gesteine dieser Zone sind Gneise, jeweils durch die genannten Gemengteile charakterisiert, ferner Marmore, Eklogite (Olivin-Granatgesteine) usw.

Die etwas höhergelegene *Mesozone* zeichnet sich durch etwas geringere Temperatur und hydrostatischen Druck aus; der gerichtete Druck ist wesentlich stärker, infolgedessen gelangt hier das Volumgesetz zu ausgeprägter Wirkung. Im übrigen hat diese Zone einen Übergangscharakter und wird von vielen gar nicht besonders ausgeschieden. Immerhin besitzt sie charakteristische Mineralien. An Stelle der Kalknatronfeldspate tritt die Kombination Albit + Epidot, an Stelle der Pyroxene die Hornblenden, an Stelle des Sillimanit der Disthen. Die Kaliglimmer spielen eine bedeutende Rolle neben dem schon in der tieferen Stufe vorhandenen Magnesiaglimmer. Neben einigen, durch obige Mineralkombinationen ausgezeichneten Gneisen sind Glimmerschiefer für diese Zone bezeichnend.

Die obere *Epizone* ist durch mäßige Temperatur, geringen hydrostatischen, aber gelegentlich noch starken gerichteten Druck ausgezeichnet. Das Volumgesetz hat hier auch überwiegende Geltung; vor allem ist aber die Bildung wasserhaltiger Silicate (Chlorit, Serpentin usw.) charakteristisch. Phyllite, Chloritschiefer usw. haben hier ihre weiteste Verbreitung. Die mechanische Veränderung des Gesteins, Zertrümmerung, Druckschieferung, Auswalzung überwiegt hier über die chemische. Es ist von BECKE und dann besonders von F. E. SUESS betont worden, daß gelegentlich Gesteine der Katazone in die Epizone gekommen und dann vollkommen umgeprägt worden sind. Man kann in diesem Falle von *rückschreitender Metamorphose* sprechen.

Die krystalline Beschaffenheit der hier besprochenen Gesteine ist durch diese auf physikalischer Grundlage gewonnene Gliederung bis zu einem gewissen Grade geklärt. Sie ist weder eine Alterserscheinung noch ein Relikt der ursprünglichen Erstarrungskruste der Erde, sondern nur der Beweis für eine *Zustandsänderung:* die heute an der Oberfläche sichtbaren Gesteine der

Katazone müssen sich unter anderen Verhältnissen von Druck und Temperatur gebildet haben, als sie heute hier herrschen, d. h. die Umprägung erfolgte *interkrustal*. Ihr Auftreten spricht natürlich im weitesten Sinne für vertikale Bewegungen von Krustenteilen, doch werden wir in einem der späteren Artikel noch erkennen, daß man mit geologischen Schlüssen aus dieser Feststellung außerordentlich vorsichtig sein muß.

Die Paralleltextur dieser Gesteine ist ein Problem für sich. Es ist hier nicht der Ort, die zahllosen Theorien über ihre Entstehung anzuführen; es sei nur kurz erwähnt, daß BECKE in ihr eine Folge des Druckes sah, dergestalt daß die Mineralkomponenten in der Druckrichtung Lösungserscheinungen zeigen, während senkrecht dazu (d. h. in der Ausweichsrichtung) die Krystallisation schneller fortschreitet (RIECKEsches Prinzip). Es müssen hierbei natürlich stengelige und blätterige Mineralien mit paralleler Orientierung entstehen. Neuerdings hat SANDER gezeigt, daß das mikroskopische Bild vieler krystalliner Schiefer damit nicht übereinstimmt, sondern daß die Flächen, längs denen die stengeligen oder blätterigen Mineralien angeordnet sind, in gewissem Sinne durch Schichtung, Schieferung usw. vorgebildet erscheinen (Abbildungskrystallisation). Nach SANDER hat man in der räumlichen Anordnung und Ausbildung der Gemengteile ein außerordentlich wichtiges Kriterium, um zu unterscheiden, ob die Deformation durch Druck vor, während oder nach der Krystallisation stattgefunden hat. Ein Beispiel sei angeführt. Wir haben einen gefältelten Gneis vor uns, in dem die Glimmerblätter die Faltenbiegung andeuten. Wenn die einzelnen Glimmerkrystalle gebogen sind, so waren sie offenbar schon auskrystallisiert, ehe das Gestein gefaltet wurde. Wenn sie dagegen einen Halbkranz von einzelnen, undeformierten Krystallen darstellen, welcher der Achsenbiegung der Falte folgt, so war diese offenbar vor der Auskrystallisierung vorhanden.

Wir werden auf diese wichtigen Erscheinungen in einem der späteren Aufsätze zu sprechen kommen; hier sei nur darauf hingewiesen, daß der Druck, und zwar insbesondere der gerichtete Druck oder Streß, für die Entstehung der krystallinen Schiefer von ausschlaggebender Bedeutung ist, daß aber seine Beziehung zur Krystallisation, also zur Metamorphose des Gesteins, vielgestaltig zeitlich und räumlich wechselnd sein kann und daß daher die krystallinen Schiefer auch keine Einheit sind, sondern in ihrer zeitlichen und räumlichen Stellung innerhalb der übrigen Gesteine recht verschieden gedeutet werden können. Erst wenn wir ihre Bildungszeit und ihre Bildungstiefe kennen, sind weitere Schlüsse auf ihre Beziehung zu den umgebenden Gesteinen möglich. Diese Erkenntnis hat sich nur langsam durchgesetzt. Wir werden noch später sehen, daß bis heute gerade die schwierigsten und dunkelsten Probleme der Geologie eben durch Unklarheiten in der Ausdeutung der krystallinen Schiefer bedingt sind.

Ultrametamorphose.

Wir haben bisher erkannt, daß ein bestimmtes Gestein, d. h. ein analytisch wohl definierbares Aggregat von chemischen Verbindungen in Gestalt von Mineralien durch veränderte Bedingungen von Druck und Temperatur, durch Umgruppierung der Mineralkombinationen, ein ganz neues Aussehen, eine neue „Facies" erhalten kann. Aus einem Tonschiefer wird in der Epizone ein Phyllit, in der Mesozone ein Glimmerschiefer, in der Katazone ein Gneis. Dabei braucht sich in seinem Chemismus nichts zu ändern, d. h. die Veränderung ist rein physikalischer Natur.

In Wahrheit wird aber eine solche Umwandlung selten sein. Zunächst einmal sind fast überall gewisse Mengen von Wasser vorhanden, welches in der Tiefe in überhitztem Zustande vorliegt und daher besonders aktiv — lösend und abscheidend — wirken kann. Gewisse stoffliche Veränderungen sind schon dabei möglich. Noch wichtiger ist aber, daß die in die Katazone gelangenden Gesteine immer mehr in den Wirkungsbereich von Gesteinsschmelzflüssen kommen und dort entweder von diesen selbst oder von den diesen entstammenden Gasen durchsetzt werden können. Es ist also damit zu rechnen, daß solche Gesteine entweder ganz aufgeschmolzen und von dem plutonischen Glutfluß — dem Magma — aufgezehrt werden oder daß sie von ihm so stark durchtränkt werden können, daß ihre ursprüngliche Beschaffenheit verlorengeht. Der Wirkungsbereich eines solchen Stoffaustausches ist naturgemäß in der Katazone wesentlich größer als bei der gewöhnlichen Berührungs-(Kontakt-)metamorphose am vulkanischen Glutfluß in den oberen Teufen. In der Tat hat man denn auch in den letzten Jahrzehnten erkannt, daß dort, wo diese Gesteine der Tiefe uns zugänglich sind, eine regionale Umschmelzung weitverbreitet ist; es entstehen dabei Mischgesteine, die zwar eine ursprüngliche Sedimentkomponente enthalten, aber, z. B. durch Zufuhr von granitischem Material, fast den Chemismus von Graniten erlangen. Der ursprüngliche Charakter kann bei solchen *Migmatiten* (Mischgesteinen) überhaupt verlorengehen. Es können aber auch alte Eruptivgesteine wieder aufgeschmolzen werden und in diesem leichter beweglichen Zustande ihre Wanderung in die Höhe, ihre *Intrusion*, von neuem beginnen. Es liegt auf der Hand, daß in diesem Falle ganz paradoxe Zustände entstehen können: Gesteine, die zweifellos älter sind als ihr Rahmen, und dennoch durch Wiederaufschmelzung nachträglich diesen Rahmen durchsetzen; eruptive Gänge, welche einen Granit durchsetzen, aber von diesem nach seiner Wiederaufschmelzung wieder durchsetzt worden sind. Das Verdienst, in dieses rätselhafte Gebiet der *Ultrametamorphose* Licht hineingetragen zu haben, gebührt dem finnischen Forscher SEDERHOLM.

Von der Küste des Finnischen Meerbusens, wo in den zahllosen Schären die Gesteine durch das Eis glattgeschliffen wurden, hat er sorgfältige Spezialaufnahmen veröffentlicht, welche die Mannigfaltigkeit der durch das Wiederaufschmelzen (Anatexis oder Palingenese) erzeugten Gesteinsbilder registrieren. Hier haben wir zweifellos eine der tiefsten uns überhaupt bekannten Zonen der Erdrinde vor uns, ein Gebiet, welches mehrfach so tief versenkt wurde, daß sogar die ursprünglich superkrustal abgelagerten Gesteine weitgehend umgeschmolzen wurden.

Die präkambrische Metamorphose Fennoskandias (Skandinavien und Finnland).

Die heute wenigstens teilweise geglückte Entzifferung dieser Verhältnisse hat uns jedenfalls eines gelehrt: es besteht kaum die Wahrscheinlichkeit, daß die ursprüngliche Erstarrungskruste der Erde irgendwo erhalten ist; sie dürfte fast durchweg durch Anatexis und Umkrystallisation verändert worden sein. In diesen tiefsten Teilen der Kontinentalscholle, die in Schweden und Finnland der Beobachtung zugänglich sind, haben Gebirgsbildung, Aufschmelzung des Sockels, plutonische Durchsetzung mit Glutfluß, Mischgesteinsbildung mehrfach stattgefunden. Aber je mehr wir uns dem Ende dieser Periode nähern, desto schwächer werden die Wirkungen der Tiefe. Die ältesten Teile (svionische und bottnische Formation, Leptitgneise) zeigen, infolge der zahlreichen granitischen Durchschmelzungen, verschwommene Strukturzüge, ein ziemlich regelloses Gewirr von superkrustalen Gesteinen, konkordant eingeschalteten Orthogneisen und Mischgesteinen und eine eigentümlich gewundene Anordnung der Gesteinszüge. In den jüngeren kalevisch-jatulischen Formationen ist die Vergneisung schon schwächer, man kann oftmals die ursprünglichen Strukturen der Gesteine erkennen, man kann alte Sandsteine, Konglomerate, Schiefer und Kalke unterscheiden, die, ganz wie in jüngeren Faltengebirgen, zu Mulden und Sätteln gestaut sind. In den jüngsten präkambrischen Sandsteinen endlich, in der sog. jotnischen Formation, ist die Lagerung flach, der Grad der Metamorphose ist geringer, die dazugehörigen Granite sind richtungslos körnig und diskordant in ihre Umgebung eingedrungen. Die jüngsten Teile des Praekambriums zeigen also eine schrittweise Annäherung an die Verhältnisse der Oberfläche, das Gebiet wurde durch fortschreitende Hebung den Bildungsbedingungen der Katazone entzogen.

Die Raum-Zeit-Stellung der krystallinen Schiefer.

Die geschilderten Verhältnisse zeigen deutlich, daß man bei den krystallinen Schiefern mit den in dem ersten Artikel auseinandergesetzten Grundprinzipien des geologischen Denkens nicht auskommt und daß die allzu schematische Anwendung dieser Prinzipien zu Fehlschlüssen führt, die nur durch einen Umweg über die physikalischen Methoden überwunden werden können. Erkenntnistheoretisch ist diese Entwicklung ungemein bezeichnend, denn es ist wieder die für die geologische Betrachtung spezifische Doppelmannigfaltigkeit von Zeit und Raum, welche die Komplikationen verursacht. Im Gegensatz zu beiden anderen Gesteinsgruppen muß ja bei den krystallinen Schiefern die *Bildung* des Gesteins und seine *Umformung* unterschieden werden. Beide sind zeitlich und räumlich verschieden. Für die Bildung des Gesteins sind teils die Prinzipien superkrustaler (Paragneise), teils die interkrustaler (Orthogneise) Lagerung entscheidend, für die Umwandlung die der interkrustalen Lagerung, aber in gewissen Fällen eben durch Umschmelzung und Durchbewegung im kleinen modifiziert. Also weder oben und unten, noch die Durchdringung mit Eruptivgestein sind ein unbedingtes Alterskriterium; da Versteinerungen fehlen, so gibt es eigentlich nur ein ganz sicheres Kriterium: das Vorkommen des älteren Gesteins als Einschluß im jüngeren (Konglomerate). Dieser Fall ist naturgemäß selten, und daher ist noch häufig der Befund vieldeutig. Ein großer Fortschritt liegt aber darin, daß man heute an dem mikroskopischen Bild das Altersverhältnis von Bewegung (Faltung) und Krystallisation und an der Mineralvergesellschaftung die physikalischen Bedingungen der Umwandlung (Druck und Temperatur) erkennen kann. Ich möchte noch betonen, daß man den letzten Punkt, d. h. die physikalischen Bedingungen nicht einfach der Bildungstiefe gleichsetzen darf. Für die absolute Tiefenlage, etwa der Katazone in Kilometern, haben wir noch keine sicheren Kriterien, und es ist sehr wohl denkbar, daß sie nicht eine konzentrische Schale um die Erde darstellt, sondern, je nach der Tiefenlage des plutonischen Schmelzflusses im Sockel der Erdrinde, höher oder tiefer beginnen kann.

Das scheinbare Paradoxon der krystallinen Schiefer beginnt sich heute zu klären; sie widersprechen nicht den Grundlagen des geologischen Raum-Zeit-Gedankens, aber sie erweitern ihn durch Berücksichtigung von Verhältnisssen, welche nicht der unmittelbaren Anschauung, wohl aber dem physikalisch begründeten und *geologisch ausgedeuteten* Experiment zugänglich sind.

Die Uranlage der Kontinente.

Die krystallinen Schiefer sind also nicht die ursprüngliche Erstarrungskruste der Erde; trotzdem lehrt die Erfahrung, daß sie in den tiefsten Teilen der Erdrinde vorherrschen und nur dort zugänglich sind, wo diese durch nachträgliche Hebung und durch Abtragung der höheren Zonen wieder an die Oberfläche kommen. Ausnahmen, auf die ich später zu sprechen komme, sind durch besondere Verhältnisse bedingt. Ganz allgemein walten aber die krystallinen Schiefer in den ältesten, also präkambrischen Schichten vor, wie das klassische Beispiel Finnlands und Skandinaviens (Fennoskandias) lehrt.

Hier zeigt sich aber noch gleich eine äußerst wichtige Erscheinung. Die ältesten, durch Metamorphose intensiv veränderten Teile Fennoskandias sind zwar nachträglich herausgehoben, aber nicht mehr gefaltet worden. Die jüngeren, weniger metamorphosierten, aber stärker gefalteten Gesteine liegen wie Bänder zwischen den alten „Blöcken". Aber auch sie sind dann durch nachdringenden Schmelzfluß derartig fest zusammengekittet worden, daß weitere Bewegungen kaum mehr möglich waren: die nachkambrischen Gesteine liegen vollkommen flach und ungestört auf der durch Erosion eingeebneten Unterlage dieses ältesten starren Sockels. Darüber hinaus zeigt sich, daß dieses Gebiet überhaupt, nach seiner Hebung aus der Katazone an die Oberfläche, ganz vorwiegend ein Festland war. Es liegt hier der Urkern des europäischen Kontinents vor uns, der als solcher schon bestand, als in Mittel- und Südeuropa noch das Weltmeer flutete. Man darf heute sagen, daß es auf der Erde auch nirgends anders ist; wo Gesteine der Katazone mit intensiver Metamorphose, welche die Faltung überdauert hat, an die Oberfläche kommen, da haben wir uralte, stabile Gebiete vor uns, mit einer vorwiegend steigenden Tendenz und mit großer Starrheit, d. h. großem Widerstand gegen nachträgliche Faltung. Die ultrametamorphen Gesteine und die krystallinen Schiefer der Katazone sind also nicht die primäre Erstarrungsrinde der Erde, wohl aber die primären Sockel der Kontinente, durch deren Bildung dieser erst geworden ist. Man kann sagen: der Kontinent ist so alt wie die Metamorphose seines Sockels. Fennoskandia, der Kern Europas, ist demnach schon von präkambrischem Alter und seit jener Zeit ganz vorwiegend ein Festland gewesen. Wir werden weiterhin erkennen, daß das für andere Teile Europas nicht zutrifft. Ehe wir darauf eingehen, muß aber die Geschichte eines derartigen Festlandes mit metamorphem Sockel etwas genauer analysiert werden.

Zuschriften.

Der Herausgeber bittet, die *Zuschriften* auf einen Umfang von *höchstens* einer Druckspalte zu beschränken, bei längeren Mitteilungen muß der Verfasser mit Ablehnung oder mit Veröffentlichung nach längerer Zeit rechnen.

Für die Zuschriften hält sich der Herausgeber nicht für verantwortlich.

Abschattierung und Austauschentartung.

Zwei neutrale Atome, die sich zum Molekül vereinigen, können die Bindung eingehen auf Grund der räumlichen Verteilung ihrer „Ladungswolken" und der gegenseitigen Polarisation, und auf Grund der Austauschentartung ihrer Elektronen[1], die Summe dieser Effekte wird die Bindungsenergie des betreffenden Elektronenzustandes bestimmen. Wenn auch bei den meisten Molekülen die genannten Effekte zusammen auftreten, lassen sich doch in augenfälliger Weise zwei Gruppen unterscheiden, welche durch die Abschattierung ihrer Bandenspektren das Vorherrschen der einen oder der anderen Bindungsart leicht und deutlich zum Ausdruck bringen.

Rote Abschattierung sagt aus, von den beiden Elektronenzuständen des Moleküls, die das Bandenspektrum erzeugen, besitzt der energieärmere den kleineren Kernabstand und die größere Bindungsenergie das Valenzelektron nimmt fördernd an der Bindung teil. Bei der violetten Abschattierung hat der energieärmere Zustand den größeren Kernabstand und die kleinere Bindungsenergie; das Valenzelektron wirkt störend auf die Bindung ein.

Zwei typische Beispiele sollen die beiden Bindungsarten durch die Quantenmechanik verständlich machen:

1. Fall: Rote Abschattierung, Beispiel H_2. Nach Heitler und London sind die Wechselwirkungsenergien zweier H-Atome im Grundzustand

$$E^1(R) = N_1(E_{11}(R) + E_{12}(R))$$

und

$$E^2(R) = N_2(E_{11}(R) - E_{12}(R)),$$

wo E_{11} die Coulombsche Energie, E_{12} die Austauschenergie, R den Kernabstand und N_1, N_2 Normierungsfaktoren sind; $E_{12}(R)$ ist negativ und bei nicht zu kleinen Kernabständen groß gegen $E_{11}(R)$. — Im angeregten Zustand ist neben der Austauschentartung per Elektronen die Resonanzentartung zu berücksichtigen, daher treten vier Wechselwirkungsenergien auf, $E^1(R) \ldots E^4(R)$; jedoch genügt hier ein Vergleich von E^1 und E^4, den rein symmetrischen Energien, die hauptsächlich zur Molekülbildung führen[1]. — Eine Abschätzung hat ergeben, daß für den Übergang vom Grundzustand auf den $2\,^1S$-Zustand von H_2 der Kernabstand beträchtlich wächst, von $1\,^1/_2$ auf beinahe 3 Wasserstoff-Atomradien. — Zudem scheint es plausibel, daß die Bindungsenergie E_1 kleiner als E_2 wird, da die Austauschfrequenz und damit die Austauschenergie mit der gegenseitigen Entfernung der „Elektronenwolken" abnimmt[2]. H_2, als ausgesprochener Vertreter der Austauschbindung, zeigt im Anregungszustand geringere Bindungsfestigkeit, größeren Kernabstand und damit rote Abschattierung.

2. Fall: Violette Abschattierung. Beispiele MgH, CaH, ZnH, CdH, HgH. In diesen Molekülen verbinden sich die Wasserstoffatome mit Atomen, die eine impulslose „abgeschlossene Schale" besitzen. Mit diesen „abgeschlossenen Schalen" tritt das H-Elektron in Austausch. Nach einem Satz von Heitler[3] besteht die Wirkung dieses Austausches darin, daß keine weitere Termaufspaltung auftritt, hingegen eine beträchtliche Abstoßung zwischen dem Atom mit abgeschlossener Schale und dem Atom mit Valenzelektron. Durch diese Austauschwechselwirkung wird also jedenfalls keine Bindung hervorgerufen werden können; vielmehr wird (wie bei der Bindung von H_2^+ (Unsöld[4]) der

[1] Heitler und London, Z. Physik **44**, 455 (1927).

[1] Bei H_2 scheint ausnahmsweise ein Term (der B-Term der Lyman-Banden) aufzutreten, der bezüglich Resonanzentartung antisymmetrisch ist, wie an anderer Stelle ausführlich gezeigt werden soll.

[2] Für He z. B. ist dies ersichtlich aus der Arbeit von Unsöld (Ann. **82**, 355. 1927). Heisenberg Z. Physik im Ersch.) zeigt sogar, daß bei H_2 für große n E_{12} *positiv* wird.

[3] Heitler, Z. Physik **46**, 70 (1927).

[4] Unsöld, Z. Physik **42**, 563 (1927).

H-Kern, der in erster Näherung von der abgeschlossenen Schale abgestoßen wird, in 2. Näherung durch seine polarisierende Wirkung eine schwache Bindung hervorrufen. Jedenfalls wird die Änderung der Bindungsstärke beim Übergang in den Grundzustand hier in umgekehrter Richtung verlaufen wie in Fall 1: Fällt das Valenzelektron in den Grundzustand zurück, so wird mit „abnehmender Entfernung der Ladungswolke des Elektrons" die Austauschfrequenz mit der abgeschlossenen Schale anwachsen[1], somit die Austauschenergie, also die Abstoßung des H-Atoms von seinem Partner, zunehmen; der Kernabstand wird größer, die Abschattierung ist violett.

In diesen beiden typischen Fällen sehen wir folgendes Allgemeingültige: Im Fall 1 sondert das PAULI-Prinzip aus den durch Austausch möglichen Wechselwirkungsenergien eine anziehende aus, im Fall 2 eine abstoßende.

Nach Art des H_2 sind sehr viele Moleküle mit gerader Elektronenzahl gebunden; die Valenzelektronen, die in gerader Anzahl vorhanden sind, werden eine in allen Schwerpunktskoordinaten symmetrische Eigenfunktion bilden und hierdurch ihre Austauschbindung hervorrufen[2], in solchen Fällen ist rote Abschattierung zu erwarten[3]. — Nach Art des MgH usw. ist die Bindung vieler Moleküle mit ungerader Elekronenzahl, bei denen notwendig ein Elektron nicht symmetrisch gebunden ist und allein einer „Zweierschale" gegenübersteht; in solchen Fällen ist violette Abschattierung zu erwarten. — Mit dieser Bemerkung soll darauf hingewiesen werden, daß gegebenenfalls die Abschattierung als Kriterium für den Bindungscharakter in Betracht gezogen werden kann.

Breslau, den 1. Mai 1928. H. LUDLOFF.

Zur Quantentheorie der Streuung und Dispersion.

Im Jahre 1923 wurde an dieser Stelle unter ähnlicher Überschrift darauf hingewiesen, daß bei der Zerstreuung des Lichtes durch Atomsysteme mit dem Auftreten einer bis dahin unbekannten Art von Streuvorgängen zu rechnen ist, Streuvorgänge, bei welchen gleichzeitig mit der Richtungsänderung der Strahlung ein *Wechsel in der Energiestufe des streuenden Gebildes* eintritt[4]. Bei dem bis dahin allein diskutierten COMPTON-Effekt an *freien* Elektronen konnte eine derartige Möglichkeit nicht in Betracht gezogen werden, weil das streuende Teilchen hier keine quantenhaft veränderliche innere Energie besitzt. Da der Wechsel des Quantenzustandes beim streuenden Atomsystem auf Kosten des Energiequants der Primärstrahlung erfolgen muß, wird die gestreute Strahlung hier eine *Frequenzänderung von derselben Größe* aufweisen, *wie jene Spektralfrequenz des Atomsystems, welche mit einem gewöhnlichen Quantenübergang zwischen dem erwähnten Energiestufenpaar verknüpft ist.* Die genannten Streuungsprozesse bieten also die Möglichkeit, *die Frequenz der Primärstrahlung grundsätzlich um beliebige Frequenzbeträge nach oben oder unten abzuändern.* Insbesondere müßte es mit ihrer Hilfe möglich sein, Wellenlängenänderungen der Streustrahlung *auch im Gebiete des sichtbaren Spektralausschnittes* von bequem feststellbarer Größe aufzufinden.

In der genannten Veröffentlichung wurde weiterhin betont, daß die *Übereinstimmung der Dispersionseigenfrequenzen mit den quantentheoretischen Spektralfrequenzen* der Atomsysteme mit der Möglichkeit solcher Streuvorgänge grundsätzlich zusammenhängt. Dieser Gedanke gab die Veranlassung zur Aufstellung der ersten allgemeinen *quantentheoretischen Dispersionsformel* durch KRAMERS[1], und fand seine Bestätigung insbes. durch die erschöpfende Untersuchung dieser Fragen durch KRAMERS und HEISENBERG[2]. Auch anläßlich der späteren Übertragung dieser Betrachtungen in die neuere Quanten-[3] und Wellenmechanik[4] glaubte man noch, auf keinen selbständigen experimentellen Nachweis für die Realisierbarkeit der vorausgesagten neuen Streustrahlungen hinweisen zu können. Der *Compton-Effekt an „gebundenen" Elektronen* ist indessen nichts anderes als ein Spezialfall solcher Streuvorgänge[5]: das streuende Atom wird von einer diskreten Energiestufe auf einen seiner kontinuierlichen Energiewerte hinaufbefördert, welcher mit der Abtrennung eines Elektrons gleichbedeutend ist[6]. Dies gibt notwendig eine Frequenzverminderung, während die theoretisch ebensogut mögliche Frequenzvermehrung mit Röntgenstrahlung hier nicht beobachtbar sein kann.

War es also gesichert, daß die gefolgerten Streuvorgänge auch wirklich möglich sind, so fehlte es doch noch am Nachweis solcher Prozesse, bei welchen das streuende Atom einen Übergang zwischen zwei seiner *diskreten* Energiestufen ausführt, bei welchen auch eine Frequenz*zunahme* beobachtet wird, vor allem aber der Beweis dafür, daß alle diese Erscheinungen — wie aus der optischen Dispersion zu folgern — auch im *Sichtbaren* möglich sind. Es hat den Anschein, als könnte diese wesentliche Lücke durch jüngst veröffentlichte Versuchsergebnisse von RAMAN und KRISHNAN ausgefüllt worden sei[7]. RAMAN durchstrahlte eine größere Anzahl von *Flüssigkeiten*, Wasser, Methylalkohol, Benzol, Toluol, Pentan usw. mit dem sichtbaren Lichte einer Quarzquecksilberlampe und fand sowohl bei monochromatischer als bei mehrfarbiger Erregung *im Spektrum der Streustrahlung scharfe Linien größerer oder kleinerer Wellenlänge als jener der Primärstrahlung. Die Frequenzdifferenzen der Streulinien gegen die Primärfrequenzen* waren bei dem genauer untersuchten Benzol unabhängig von den letzteren und *stimmten überein mit bekannten ultraroten Eigenfrequenzen* des Benzolmoleküls. Eine Deutung dieser Befunde im Sinne der quantentheoretischen Streuungsauffassung, wie sie auch RAMAN vorschlägt, ist an die Bedingung

[1] Vgl. Anmerkung 2 der vorigen Seite.

[2] Vgl. LONDON, Zeitschr. f. Physik **46**, 455. 1927.

[3] Vgl. eine Zusammenstellung des Verf., Naturwissenschaften **14**, 981. 1926.

[4] Zur Quantentheorie der Dispersion, Naturwiss. **11**, 873 (1923).

[1] H. A. KRAMERS, Nature (Lond.) **113**, 673 (1924) **114**, 310 (1924).

[2] H. A. KRAMERS und W. HEISENBERG, Z. Physik **31**, 681 (1925). — N. BOHR, Naturwiss. **12**, 1115 (1924). — A. SMEKAL, Z. Physik **32**, 241 (1925).

[3] M. BORN, W. HEISENBERG und P. JORDAN, Z. Physik **35**, 572 (1926).

[4] E. SCHRÖDINGER, Ann. Physik **81**, 109 (1926). — Abhandlungen zur Wellenmechanik. 1927. Die Einführung der neuen Streufrequenzen wird hier versehentlich KRAMERS und HEISENBERG zugeschrieben.

[5] A. SMEKAL, Allgemeine Grundlagen der Quantenstatistik und Quantentheorie. Anm. 495, 575. Leipzig 1926 (S.-A. aus der Encyklopädie **5**, Nr. 28).

[6] Die genauere wellenmechanische Durchführung dieses Gedankens ist von G. WENTZEL, Z. Physik **43**, 1, 779 (1927) gegeben worden.

[7] C. V. RAMAN, Ind. J. of Phys. **2**, 387, 399 (1928); Nature (Lond.) **11**, 501 (1928).

geknüpft, daß eine echte Absorption des Primärlichtes in der Flüssigkeit nicht stattfindet. Wäre eine, wenn auch nur geringe kontinuierliche Eigenabsorption der Flüssigkeit vorhanden, dann könnten die gefundenen Erscheinungen auf die Wirksamkeit von Stößen erster und zweiter Art zurückgeführt werden, welchen die Zu- oder Abfuhr von Kernschwingungsquanten obliegen würde.

Eine endgültige Entscheidung zugunsten der Streuungsauffassung würde einen neuen Beleg für die tiefgehende Analogie zwischen Elektron und Lichtquant vermitteln, welche für die jüngste Entwicklung der Quantenlehre von so einschneidender Bedeutung geworden ist. Es wäre damit gezeigt, *daß der Wechsel der Energiestufe eines Atomsysteme ebensogut durch Lichtquantenstöße erster oder zweiter Art von ganz beliebiger Primärfrequenz herbeigeführt werden kann, wie durch Elektronenstöße erster oder zweiter Art von beliebiger Anfangsgeschwindigkeit.*

Wien, den 26. Juni 1928. ADOLF SMEKAL.

Röntgenanalyse der Heuslerschen Legierungen.

Die metallographische Erforschung der magnetischen Cu-Mn-Al-Legierungen hat bekanntlich zu dem Ergebnis geführt, daß der Ferromagnetismus derselben mit dem Auftreten einer festen Lösung $(Cu,Mn)_3Al$ verknüpft ist[1].

LEIV HARANG[2] hat neuerdings die HEUSLERschen Aluminiumbronzen einer Röntgenanalyse unterzogen und dabei gefunden, daß ihr Bau auf den der manganfreien Aluminiumbronzen mit etwa 12% Al zurückgeführt werden kann. Es treten hier dieselben Phasen auf, wie sie in den Cu-Al-Legierungen vorkommen, d. h. eine Phase mit der flächenzentriert kubischen Struktur des Kupfers (α), eine zweite, die ein raumzentriert kubisches Gitter hat (β), und eine dritte, die durch ein verwickeltes kubisches Gitter mit 52 Atomen im Elementarkubus gekennzeichnet ist (γ)[3]. HARANG schließt aus seinen Untersuchungen, daß die magnetischen Eigenschaften nicht einem einzelnen Gitter zugeschrieben werden können.

Auf Veranlassung von Prof. A. WESTGREN habe ich in der letzten Zeit diese Legierungen einer erneuten Analyse unterzogen und dabei gefunden, daß die β-Phase durch eine sog. Überstruktur gekennzeichnet ist. Das Grundgitter ist freilich, wie HARANG angibt, raumzentriert kubisch, von derselben Art, wie z. B. das des α-Eisens; die Al-Atome besetzen aber darin überwiegend die Punkte eines flächenzentriert kubischen Gitters mit dem doppelten Parameter des Grundgitters, so wie es Fig. 1 veranschaulicht. Der Elementarkubus enthält 16 Atome, von denen 12 aus Kupfer und Mangan, 4 aus Aluminium bestehen; die Formel $(Cu,Mn)_3Al$ ist also röntgenographisch bestätigt worden. Wenn eine Legierung magnetisch ist, treten immer die Linien der β-Phase auf. Jene Behauptung scheint also auch richtig zu sein, daß diese Krystallart der Träger des Magnetismus ist.

Es kann aber vorkommen, daß eine Cu-Mn-Al-Legierung aus fast homogener β-Phase besteht und dennoch unmagnetisch ist. Wie ist nun dies zu erklären? Die Ursache liegt wahrscheinlich darin, daß die Mangankonzentration der Phase einen Mindestbetrag überschreiten muß, um die Krystallart magnetisch zu machen. Wenn eine Legierung mit verhältnismäßig wenig Mangan von hoher Temperatur abgeschreckt wird, besteht sie aus unmagnetischer, praktisch homogener β-Phase. Wird sie durch Tempern in den magnetischen Zustand übergeführt, so scheiden sich α- und γ-Phase aus, und die zurückbleibende β-Phase wird an Mangan angereichert. Das bekundet sich durch eine Verschiebung der Interferenzen in den Photogrammen. Legierungen mit höherem Mangangehalt sind im abgeschreckten Zustande am stärksten magnetisch, weil sie dann aus einer β-Phase bestehen, die hinreichend Mangan enthält.

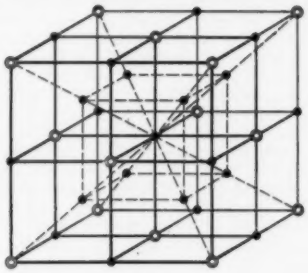


Fig. 1. Elementarkubus der magnetischen Phase $(Cu,Mn)_3Al$.

Zuletzt sei noch erwähnt, daß die Pulverphotogramme einiger der untersuchten Legierungen noch Interferenzen aufweisen, die auf die Anwesenheit auch einer vierten Phase hindeuten. Diese Linien sind aber schwach, und ihre Intensität verändert sich nicht parallel mit dem Magnetismus der Legierungen. Es ist daher unwahrscheinlich, daß diese vierte Phase irgend etwas mit den magnetischen Eigenschaften der Legierungen zu tun hat.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt, und ein vollständiger Bericht wird später erscheinen.

Stockholm, den 28. Juni 1928. ELIS PERSSON.

Eine neue photographische Erscheinung.

Wenn man eine klare Chlorsilber-Gelatineplatte mit linear polarisiertem Licht bestrahlt und die Platte nach dem Fixieren physikalisch entwickelt, ist das abgeschiedene Silber dichroitisch und doppelbrechend. Die optische Achse des neuen anisotropen Systems ist parallel dem elektrischen Vektor der polarisierten Strahlung.

Die Versuche wurden bis jetzt mit Auskopieremulsionen nach VALENTA ausgeführt, die nach der Herstellung gründlich mit Wasser ausgewaschen wurden, so daß sie nur Chlorsilber, Gelatine und das kürzlich in Gemeinschaft mit Herrn LÜHR nachgewiesene Ursilber[1] enthalten. Normale Handelsplatten können keinen oder nur einen sehr geringen Effekt der polarisierten Strahlung zeigen, weil innerhalb der groben Körner das Licht weitgehend depolarisiert wird. Der Effekt wurde bei Belichtung mit weißem, blauem und ultraviolettem Licht erhalten. Die physikalische Entwicklung geschah nach einer Vorschrift von LUMIÈRE und SEYEWETZ[2]. Es ist zu erwarten, daß Emulsionen besonderer Präparation die Erscheinung noch besser zeigen.

[1] F. HEUSLER und F. RICHARZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **61**, 277 (1909).

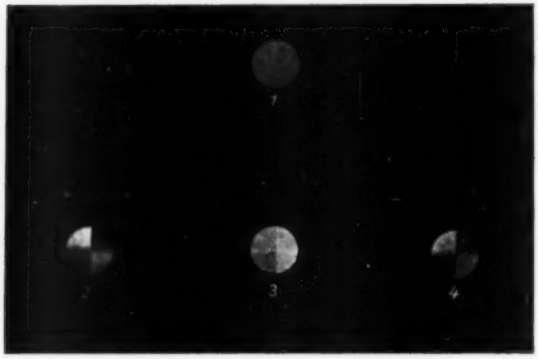
[2] Z. Kristallogr. **65**, 261 (1927).

[3] Vgl. JETTE, PHRAGMÉN und WESTGREN, J. Inst. Metals **31**, 201 (1924); WESTGREN und PHRAGMÉN, Z. Metallk. **18**, 279 (1926).

[1] Naturwiss. **15**, 788 (1927).

[2] Physik. Ber. **5**, 1691 (1924).

Der neue Effekt steht in Beziehung zu dem vor einigen Jahren von mir aufgefundenen Photodichroismus an Photochlorid- und Farbstoffschichten[1], und die Untersuchungsmethode der neuen photographischen Anisotropie war dieselbe wie früher. Von besonderem Interesse erscheint ein Versuch, der in der Figur wiedergegeben ist. In den Feldern ist das Beobachtungsfeld des Halbschattendichrometers abgebildet (ein Lippichscher Polarisationsapparat), und zwar ist in *1* das Feld ohne eine Schicht, in *2* der früher beschriebene Polarisationseffekt an einer mit rotem Licht erregten Photochloridschicht wiedergegeben. Die Schwingungsrichtungen des erregenden Lichtes lagen oberhalb und unterhalb der horizontalen Trennungslinie senkrecht zueinander und diagonal zur Schwingungsrichtung des Polarisators am Polarisationsapparat. In dieser Differentialanordnung lassen sich noch sehr viel schwächere dichroitische Effekte sicher nachweisen. In *3* ist ein Feld wiedergegeben, das mit ultraviolettem Licht (Kohlenbogenlampe mit ultraviolettem Schwarzglasfilter) 15 Minuten bestrahlt war, so daß die Schicht



Physikalisch entwickelter Photodichroismus (Feld 4). Nähere Beschreibung im Text.

durch Photosilber stark braungefärbt erschien. Man erkennt keine Spur von Dichroismus, und das direkt durch polarisiertes Licht gebildete Photosilber ist daher isotrop. (Das ganze untere Feld ist zufällig etwas dunkler.) In *4* endlich ist eine nur 1 Minute ultraviolett bestrahlte Schicht nach dem Fixieren und der physikalischen Entwicklung wiedergegeben, die jetzt sehr starken Dichroismus zeigt[2].

Hieraus sind, zunächst ohne weitere theoretische Diskussionen, die folgenden Schlüsse zu ziehen. Das anisotrope latente Bild ist auch für das empfindliche Dichrometer latent. Die Entwicklung greift *nicht* an dem Photosilber an, da dieses isotrop ist. Die früheren Vorstellungen über das latente Bild, die das Photosilber als „Keim" für die nachfolgende Entwicklung annehmen, sind also nicht imstande, den neuen Effekt zu erklären.

Da die Möglichkeit einer physikalischen Entwicklung nach dem Fixieren die Hauptstütze für fast alle Hypothesen über den photochemischen Primärvorgang bei der Photographie mit Silbersalzen bildet, ist zu erwarten, daß auf Grund des beschriebenen neuen Effektes eine Revision dieser Vorstellungen zu erfolgen hat. Hierüber soll demnächst berichtet werden.

Herrn Dr. Lühr spreche ich für seine wertvolle Unterstützung bei diesen Versuchen meinen besten Dank aus.

Leipzig, den 30. Juni 1928. Fritz Weigert.

[1] Naturwiss. **9**, 583 (1921).

[2] Die Expansionsdauer bei der Herstellung der Figur war für die Felder, je nach der Durchlässigkeit der Schicht, verschieden, und zwar: 1 : 45″; 2 : 1,5′; 3 : 2′; 4 : 60′; Aufnahmeplatte: Agfa panchromatisch mit Rotfilter; Halbschatten des Dichrometers: 3°.

Zur Theorie des Ramsauereffekts.

Mit Ausgangspunkt in einer Untersuchung von Fermi[1] haben P. Ehrenfest und R. J. Rutgers[2] neuerdings die Frage des Ramsauereffekts in Zusammenhang mit der bekannten Theorie von Rayleigh über optische Beugung an Strichgittern gebracht. Nach dieser erleidet eine ebene Welle, die auf ein solches Gitter fällt, eine Amplituden- und Phasenänderung von derselben Periodizität wie die Gitterstruktur. Denkt man sich diese Struktur in eine Fouriersche Reihe aufgelöst, so ist die Gesamtbeugung eine Superposition der durch jedes Einzelglied der Reihe gebeugten Wellen. Wenn die Gitterkonstante kleiner als die Wellenlänge ist, so verschwinden bei senkrechtem Einfall alle gebeugten Ordnungen bis auf die nullte, weil der Beugungswinkel nicht mehr reell wird. Die nullte Ordnung wird von dem konstanten Glied der Fourierreihe gebildet, wenn dies gleich Null ist, so verschwindet die Beugung langer Wellen also vollständig. In Anlehnung an die Quantentheorie der Stoßerregung hat nun Fermi zeigen können, daß die Streuung von Elektronenstrahlen an einem Rotator mit fester Achse sich vollkommen wie die optische Beugung ebener Wellen an einem linearen Gitter behandeln läßt. Ehrenfest und Rutgers versuchen daher das Auftreten des Ramsauereffekts mit der Rayleighschen Bedingung des Verschwindens der Beugung nullter Ordnung zu vergleichen. Sie bemerken aber, daß jedenfalls in erster Näherung diese Überlegung zu der Schwierigkeit führt, daß die Erfüllung einer solchen Bedingung das Vorkommen elastischer Stöße überhaupt ausschließen würde. Wenn nämlich das Fermische Gitter eine solche Struktur hat, daß ihre Fourierentwicklung kein Konstantglied besitzt, so würde nicht nur die Streuung langer Wellen verschwinden, sondern für alle Wellenlängen des Elektrons, die Energien unterhalb der ersten Anregungsgrenze des Rotators entsprechen, würde die Streuung ausbleiben. Wie die genannten Verfasser hervorheben, besteht aber auch ein Umstand, der eine Anwendung der in formaler Hinsicht so lehrreichen Betrachtungen von Fermi bei dem Problem des Ramsauereffekts zweifelhaft macht. Für ein Kernatom hat wegen des Anwachsens des Kraftfeldes in der Nähe des Kerns der in der Wellentheorie auftretende Brechungsindex hier eine Singularität und wird in solcher Weise unendlich, daß die Wellenlänge innerhalb des Atoms immer von der Größenordnung der Atomdimensionen bleibt, wie groß

[1] E. Fermi, Z. Physik **40**, 399 (1927).

[2] P. Ehrenfest und R. J. Rutgers, Naturwiss. **16**, 184 (1928).

sie auch außerhalb des Atoms sein mag. Wie in einer Arbeit von FAXÉN und dem Verfasser[1] nachgewiesen wurde, dürfte eben dieser Umstand eine Erklärung des Ramsaureffekts darbieten, und zwar so, daß das wesentliche dieses Effekts in anscheinender Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen nicht das Verschwinden der Streuung für unendlich lange Wellen ist, sondern ihr Verschwinden bei einer bestimmten vom Atomfeld abhängigen Wellenlänge.

Es dürfte nun von Interesse sein, daß auch nach letzterer Behandlung das Auftreten des Ramsaureffekts als ein Analogon zum RAYLEIGHschen Satze angesehen werden kann. Zur Vereinfachung betrachten wir das Atomfeld als ein festes Zentralfeld und denken uns die einfallende sowie die gestreute Strahlung nach Kugelfunktionen aufgelöst. Die zur n^{ten} Kugelfunktion gehörige Strahlung wollen wir die Streuung n^{ter} Ordnung nennen. Aus den Gleichungen 24, 25, 26 der genannten Abhandlung[1] kann man durch eine einfache Überlegung ableiten, daß die Streuung der verschiedenen Ordnungen bei langen Wellen gerade proportional λ^{-4n} sein müssen, d. h. das RAYLEIGHsche λ^{-4}-Gesetz gilt für die Streuung erster Ordnung, genau wie im optischen oder akustischen Fall, die Streuung nullter Ordnung strebt dagegen einem konstanten Wert zu. Diese Konstante kann aber bei geeignetem Atomfeld zu Null werden, dann verschwindet die Streuung nullter Ordnung. Die Bedingung dafür kann man ebenfalls aus den Gleichungen 26, 24 und 23 ablesen. Wir betrachten das Atomfeld als gegeben, dann sind die Eigenfunktionen eines freien Elektrons in diesem Feld Funktionen vom Radius, die mit Kugelfunktionen der verschiedenen Ordnungen multipliziert sind. Nennen wir eine solche Eigenfunktion ψ_n, dann besagt die Bedingung des Verschwindens der n^{ten} Ordnung, wie man an Hand von 24b und 26 sofort sieht, daß der Entwicklungskoeffizient des mit der RAYLEIGHschen Funktion

$$f_n(r) = (-2kr)^n \frac{d^n}{d(k^2r^2)^n} \frac{\sin kr}{kr}$$

multiplizierten Atomfeldes nach der n^{ten} Eigenfunktion ψ_n verschwinden muß. Für die nullte Ordnung ist

$$f_0(r) = \frac{\sin kr}{kr}.$$

Hier haben wir nun eben das gesuchte Analogon des RAYLEIGHschen Satzes; an Stelle des Fourierkoeffizienten, d. h. die Entwicklung nach einer Sinuswelle, tritt hier der Entwicklungskoeffizient nach der Eigenfunktion, in der die Änderung der Welle wegen des hohen Brechungsexponenten berücksichtigt ist. Die physikalische Bedeutung des Satzes kann man sich vielleicht auch in der folgenden Weise klarmachen. Die Eigenfunktion nullter Ordnung des freien Elektrons im Atomfeld kann geschrieben werden

$$\psi_0 = \frac{R(r)}{r} \sin\left(\frac{2\pi r}{\lambda} + \varphi(r)\right),$$

wo $R(r)$ und $\varphi(r)$ Funktionen von r sind, die durch das Atomfeld und die Energie des Elektrons bestimmt werden, während λ die freie Wellenlänge des Elektrons bedeutet. Sowohl R wie φ gehen außerhalb des Atomfeldes in Konstanten über. Wenn $\sin\varphi(\infty) = 0$ ist, so verschwindet die Streuung nullter Ordnung einer ebenen Welle, weil ψ_0 dann außerhalb des Feldes nichts anderes darstellt als der nullte Entwicklungskoeffizient dieser ebenen Welle nach Kugelfunktionen. $\varphi(r)$ ist in der Atommitte durch die Forderung des Endlichbleibens festgelegt, es muß $\sin\varphi(0) = 0$ sein. Der Sinn des Ramsaureffekts ist demnach der, daß die Phasenänderung $\varphi(\infty) - \varphi(0)$, welche die Welle gegenüber einer freien Welle erleidet, eine ganze Anzahl π sein muß, wenn das Atom nicht streuen soll. In dieser Form, in welcher die Behandlung als ein charakteristisches Beispiel der Wellenmechanik angesehen werden darf, bemerkt man eine enge Analogie zu der Erklärung der Erscheinung bei dem Durchgang des Lichts durch dünne Blätter. Für die Streuung der höheren Ordnungen gelten ganz ähnliche Beziehungen.

Im Gegensatz zu WENTZEL[1] sehen wir also keine besonderen Schwierigkeiten der Erklärung des Ramsaureffekts darin, daß das Problem als ein 3-dimensionales behandelt wird. Übrigens ist es zu erwarten, daß die Annahme eines festen Atomfeldes um so zuverlässigere Resultate ergeben wird, je höher die Atomnummer ist. Die Abgeschlossenheit der Edelgasschalen dürfte auch unsere Annahme eines festen Feldes bestärken; es mag hier auf die bekannten Berechnungen der Serienterme in den Alkalispektren[2] usw. erinnert werden, wo ein festes Atomfeld sich weitgehend bewährt hat. Aus der Theorie ist vor allem verständlich, daß für Elemente niedriger Atomnummer die Bedingungen des Ramsaureffekts nicht oder unvollkommen erfüllt werden können, weil die Streuung nur dann verschwinden kann, wenn im Atom mindestens eine halbe Wellenlänge liegt (d. h. wenn die Welle bis zum Atomzentrum mindestens eine relative Phasenänderung von π erleidet). Die Berechnung der Streuung am Argon und am Neon scheint unsere Schlußfolgerung zu bestätigen[3]. Man erhält beim Argon fast genau die richtigen experimentellen Werte der Streuung, während die Übereinstimmung beim Neon nicht so gut ist.

Wie mir Herr HARTREE brieflich mitteilt, gibt die genaue Berechnung des Argonatomfeldes nach seiner Methode eine Kurve, die mit der von mir aus seinen Daten für Cl^- berechneten nicht ganz übereinstimmt, sie liegt dagegen sehr nahe zu derjenigen, die zur Berechnung der Streuung benutzt wurde. Dadurch fallen die in meiner Abhandlung erwähnten Schwierigkeiten fort.

Den Herren Professor N. BOHR und Dr. O. KLEIN bin ich für wertvolle Diskussionen zu herzlichem Dank verpflichtet.

Kopenhagen, Universitetets Institut for teoretisk Fysik, den 3. Juli 1928. J. HOLTSMARK.

Die Funkenpotentialkurve reiner Gase bei kleinen Drucken.

Für reine Gase (ausgenommen He) läßt sich die TOWNSENDsche Ionisierungszahl α der Elektronen bei kleinen Gasdrucken angeben mit

$$\alpha = p \cdot e_1 \cdot e^{-e_2 \cdot \frac{\pi}{V}},$$

wo $\pi = p\,L$, p der Druck in mm Hg, V die Potentialdifferenz an den Plattenelektroden vom Abstand L mm;

[1] H. FAXÉN und J. HOLTSMARK. Z. Physik **45**, 307 (1927).

[1] G. WENTZEL, Physik. Z. **29**, 329 (1928).

[2] Zum Beispiel Y. SUGIURA, Philosophic. Mag. **4**, 495 (1927); P. R. HARTREE, Proc. Cambridge philos. Soc. **24**, 89 (1928).

[3] J. HOLTSMARK, Z. Physik **48**, 231 (1928).

c_1 und c_2 sind Konstanten des Gases. Unter der Annahme, daß im Mittel n_0 positive Ionen bei ihrem Auftreffen auf die Kathode gerade ein Elektron aus der Kathode auslösen, wird die Bedingung für das Funkenpotential

$$(1) \qquad \pi \cdot c_1 \cdot e^{-c_2 \cdot \frac{\pi}{V}} = \ln n_0 .$$

Es zeigt sich, daß für N_2* diese Formel im Bereiche $0{,}8 < \frac{\pi}{\pi_{min}} < 7$ die gemessenen V-Werte gut wiedergibt, falls $n_0 = \text{const}$. Wahrscheinlich gilt sie auch für andere reine Gase. Genaue Funkenpotentialmessungen werden darüber zu entscheiden haben.

Man erhält für die Minimumstelle aus 1)

$$(2) \qquad c_1 = \frac{e \cdot \ln n_0}{\pi_{min}} ,$$

$$(3) \qquad c_2 = \frac{V_{min}}{\pi_{min}} ,$$

so daß nach V aufgelöst

$$(4) \qquad V = \frac{\pi}{\left(\frac{\pi}{V}\right)_{min}} \cdot \frac{1}{1 + \ln \frac{\pi}{\pi_{min}}} .$$

Es liegt nahe, für $c_1 = \frac{k}{\Lambda_{0\,kin}}$ zu setzen, wo $\Lambda_{0\,kin}$ die mittlere freie Weglänge der Elektronen beim Drucke 1 mm Hg ist, berechnet aus gaskinetischen Überlegungen. Man erhält dann

$$(5) \qquad \pi_{min} = \frac{\Lambda_{0\,kin}}{k} \cdot e \cdot \ln n_0 .$$

Man findet für k für N_2 und H_2** nahezu denselben Wert (0,455 resp. 0,453). Gleichung 5) bedeutet eine Verfeinerung der von THOMSON aufgestellten Beziehung $\pi_{min} \infty \Lambda_{0\,kin}$ (n_0 ist für verschiedene Gase verschieden). Wäre $k = 1$, so würde dies heißen, daß die Elektronen stets, eine minimale Geschwindigkeit entsprechend P Volt (P = Ionisierungsspannung) vorausgesetzt, beim Zusammenstoß ionisieren. In Wirklichkeit ist das nicht der Fall; ferner werden die Elektronen wegen des Vorkommens elastischer Stöße eine mittlere Geschwindigkeit entsprechend A Volt besitzen. Es wird dann

$$c_2 = \frac{P - A}{\Lambda_{0\,kin}} .$$

Es folgt somit, daß A konstant sein muß für verschiedene V. Sein Betrag ist für H_2 5,1—6,2 Volt, für N_2 5,2—6,2 Volt, je nach den Werten von P, die man der Rechnung zugrunde legt.

Unterhalb $\pi = 0{,}8\ \pi_{min}$ machen sich Abweichungen zwischen Experiment und Formel 4) bemerkbar. Diese sind jedoch für H_2 kleiner als für N_2. Unsere Formel 4) würde für $\pi = \frac{\pi_{min}}{e}$ $V = \infty$ ergeben.

Eine ausführlichere Arbeit, die auch die Verzögerungszeit und den Einfluß eines transversalen Magnetfeldes, sowie die Beziehungen zwischen normalen Kathodenfall und Funkenpotential umfassen soll, wird an anderer Stelle erscheinen.

Arosa, den 3. Juli 1928. KURT ZUBER.

* Als Grundlage dienten die genauen Messungen in N_2 von B. FREY, Ann. Physik (IV) **85**, 381 (1928).

** Für H_2 sind die Werte, die von E. MEYER gemessen, von B. FREY l. c. veröffentlicht wurden, benützt worden.

Bemerkung zu meiner Mitteilung: „Über eine neuartige lichtelektrische Erscheinung an dünnen Alkalimetallschichten".

In dieser Zeitschrift, Heft 19, habe ich über einige Messungen an dünnen Alkalimetallschichten berichtet, die ergaben, daß der lichtelektrische Strom in der Nähe der langwelligen Grenze nur schwer zu sättigen ist, während bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht bereits bei kleinen Potentialen vollständige Sättigung erzielt werden kann. Da ich in meiner Zuschrift vor allem die beobachtete neuartige Erscheinung mitteilen wollte, habe ich nur kurz die Vermutung geäußert, daß sich die an der langwelligen Grenze ausgelösten Elektronen in einem „quasifreien" Zustande befinden. Diese Auffassung lehnt jedoch Herr GUDDEN in Heft 27 dieser Zeitschrift ab, was wohl zum Teil darin begründet ist, daß ich seinerzeit meine Deutung nicht näher ausführte. Ich möchte daher im folgenden ein wenig ausführlicher auf meine Anschauungen eingehen, über die ich auf der Pfingsttagung des Gauvereins Sachsen-Thüringen-Schlesien der Physikalischen Gesellschaft bereits berichtet habe.

Die beobachtete Erscheinung erinnert an die Zunahme des Anodenstromes mit dem Anodenpotential bei gleichbleibendem Gitterpotential in einer Verstärkerröhre. Durch ein der lichtelektrischen Kathode vorgelagertes (hypothetisches) Gitter geringen Potentials könnten die schnellen durch kurzwelliges Licht ausgelösten Elektronen ohne weiteres hindurchfliegen, während die langsamen, durch langwelliges Licht ausgelösten durch das Gitter gebremst und mit wachsendem Anodenfeld mehr und mehr hindurchgezogen würden. Ein solches Gitter könnte durch eine vorgelagerte Schicht von Alkalimetallionen gebildet werden, denn nach Arbeiten von LANGMUIR und KINGDON (Proc. Roy. Soc. Lond. **107**, 61 [1925],) J. A. BECKER (Physic. Rev. **28**, 341 [1926]) und TH. J. KILLIAN (Physic. Rev. **27**, 578 [1926]) ist bekannt, daß Alkalimetallatome an Metalloberflächen ionisiert werden. Die Ionen können sich infolge der Wärmebewegung mehr oder weniger weit von der Oberfläche entfernen und werden durch elektrostatische Kräfte wieder herangezogen. Durch diese Ionenschicht werden die langsamen Elektronen bei kleinem Anodenpotential zurückgehalten, während die schnellen ohne weiteres hindurchfliegen können; die langsamen Elektronen bewegen sich also in dieser Ionenschicht „quasifrei". Mit wachsendem Anodenpotential wird die Zahl der infolge des Anodenfeldes hindurchgezogenen langsamen Elektronen immer größer.

Etwa gleichzeitig mit meiner Zuschrift erschien eine Arbeit von J. A. BECKER und D. W. MUELLER (Physic. Rev. **31**, 431 [1928]), in welcher mitgeteilt wird, daß bei den an dünnen Alkalimetallschichten auf Wolframdrähten beobachteten Glühelektronenströmen ebenfalls keine Sättigung zu erzielen ist. Wir haben hier offenbar die gleiche Erscheinung wie bei der Lichtelektronenemission vor uns. Die Autoren nehmen nun an, daß die Austrittsarbeit eine Funktion des Anodenpotentials V ist und gewinnen auf Grund dessen, indem sie die Richardsongleichung

$$i = A T^2 \cdot e^{-\frac{b}{T}}$$

nach V differenzieren (b Funktion von V, A unabhängig von V), eine Beziehung, aus der sie unter Benutzung der gemessenen Stromspannungskurve herleiten, daß an Metalloberflächen elektrische Felder von 10^3 bis 10^4 Volt/cm herrschen. Hiermit sind jedoch

meine lichtelektrischen Beobachtungen unvereinbar, denn solche Felder müßten bei schwachem Anodenpotential auch die von $\lambda = 240\ \mu\mu$ ausgelösten Elektronen zurückhalten, was nicht der Fall ist. Die von J. A. Becker und D. W. Mueller gemachte Annahme, daß b eine Funktion von V, A aber unabhängig von V sei, ist also wohl unzutreffend.

Herr Gudden deutet nun die von mir beobachtete Erscheinung, und damit auch die Beobachtungen von Becker und Mueller durch die Annahme, daß die Elektronen aussendende Oberfläche mehr oder weniger zahlreiche Bezirke (Flecken) enthält, zwischen denen Potentialunterschiede von der Größenordnung Zehntelvolt bestehen; in den durch sie verursachten örtlichen elektrischen Feldern sollen die langsamen Elektronen zur Ausgangsplatte zurückgebogen werden. Haben diese Bezirke endliche Dimensionen, so ist jedoch ein so starker Effekt, wie er von mir beobachtet wurde (Anwachsen des lichtelektrischen Stroms auf das Doppelte bei Erhöhung des Potentials von 4 auf 150 Volt), wohl schwer denkbar, denn örtliche elektrische Felder genügender Größe würden nur an der Grenze zweier aneinanderstoßender Bezirke auftreten. Ferner erscheint es auch fraglich, ob die im Glühzustande befindlichen Oberflächen bei Becker und Mueller, die mit Alkali- oder Thoriumbedeckung von 17—120% versehen waren, größere Inhomogenitäten aufwiesen. Die Bezirke müßten also äußerst kleine Ausdehnung besitzen, d. h. von der Größenordnung der Atomabstände sein. Damit nähert man sich jedoch der von mir vorgeschlagenen Deutung, daß der die Lichtelektronen aussendenden Oberfläche noch eine bremsende Ionenschicht vorgelagert ist. Diese Schicht wird gewissermaßen nur zurückverlegt. Übrigens vermuten auch Becker und Mueller, daß adsorbierte Alkali- oder Thoriumionen die mangelhafte Sättigung der Stromspannungskurve verursachen.

Eine Entscheidung, welche Deutung zutrifft, ob die von Herrn Gudden vorgeschlagene Fleckenvorstellung oder die von mir bevorzugte der bremsenden Ionen, dürfte durch Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Erscheinung zu erbringen sein, denn bei Gültigkeit der Fleckenvorstellung müßte der Anstieg der Stromspannungskurve bei Temperaturänderung der gleiche bleiben, während er im anderen Falle temperaturabhängig sein müßte.

Breslau, Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule, den 5. Juli 1928.

Rud. Suhrmann.

Notiz über Temperaturmessung zwischen 20 und 90° abs.

Als sekundäres Thermometer bedient man sich in diesem Gebiet am besten des Platinwiderstandsthermometers. Die Eichung dieses Instrumentes, die bis herab zu etwa 80° abs. nach international angenommenen Regeln erfolgt, bietet unterhalb dieser Grenze bisher erhebliche Schwierigkeiten, da sie stets den unmittelbaren Anschluß an das Gasthermometer erforderte. Für ein spezielles, auf diese Weise geeichtes Platinthermometer (Nr. 23′) haben Kamerlingh Onnes und Tuyn (Leiden Communications Suppl. 58 [1926]) eine ausführliche Tabelle berechnet, in der das Widerstandsverhältnis $w' = R'_t/R'_0$ von Grad zu Grad fortschreitend angegeben ist.

Aus einer Reihe von Versuchen wurde abgeleitet, daß innerhalb des Temperaturgebietes von $T = 20$ bis $T = 90°$ abs. diese Tabelle mit einer Genauigkeit von 0,1° C für ein beliebiges Platinthermometer mit dem Widerstandsverhältnis w nutzbar gemacht werden kann, wenn man

$$w' - w = (273 - T)\left(A - \frac{B}{T + 10}\right)$$

setzt. Die beiden Konstanten A und B ermittelt man, wenn man das Widerstandsverhältnis w bei zwei bekannten Temperaturen, etwa den normalen Siedepunkten von Wasserstoff ($T = 20{,}42$ oder $t = -252{,}78°$) und Sauerstoff ($T = 90{,}23$ oder $t = -182{,}97°$) bestimmt. Es handelt sich um eine rein empirische Beziehung, die an mehreren unmittelbar an ein Helium-Gasthermometer angeschlossenen Platinthermometern erprobt wurde.

Diese vorläufige Mitteilung erfolgt, um den Wünschen einiger Fachgenossen zu entsprechen, die eine einfache Methode zur Temperaturmessung in dem betrachteten Gebiet benötigen.

Berlin, den 6. Juli 1928. F. Henning.

Elektronenzählrohr zur Messung schwächster Aktivitäten[1].

Handelt es sich um die Aufgabe, die Radioaktivität sehr schwach aktiver Substanzen zu bestimmen, so hat sich bisher nur das Blättchenelektrometer und das Hoffmannsche Nadelelektrometer bewährt. Der Spitzenzähler dagegen erweist sich trotz seiner hohen Empfindlichkeit nicht als geeignet, weil er nur die Auszählung einer relativ sehr kleinen Oberfläche der aktiven Substanz zuläßt.

Die im folgenden beschriebene Apparatur, die wir als Elektronenzählrohr bezeichnen möchten, vereinigt eine große Zählfläche mit der Empfindlichkeit des Spitzenzählers. Ein dünner Draht wird mit einer möglichst gleichmäßigen, aber schlecht leitenden Haut überzogen und dann axial in einem Metallrohr ausgespannt. Die isolierende Wirkung der Oberflächenhaut erlaubt es, die Spannung zwischen Draht und Metallrohr über das Funkenpotential zu steigern. Dies hat zur Folge, daß ein Elektronenstrahl, der von außen kommend oder an der Rohrwand entstehend an beliebiger Stelle das Rohr durchsetzt, einen kräftigen Ionisationsstrom hervorruft, der aber infolge der Aufladung der Oberflächenhaut sofort wieder abreißt. Die einzelnen Stromstöße können durch ein Fadenelektrometer leicht sichtbar gemacht werden. Die Anordnung stellt daher einen auf Korpuskularstrahlen ansprechenden Zähler dar, bei dem die ganze Fläche des äußeren Zylinders als wirksame Zählöffnung anzusehen ist. Daß dieses Zählrohr wirklich in der angegebenen Weise arbeitet, geht daraus hervor, daß die Ausschlagszahl der Rohroberfläche proportional ist und daß sie sich über einen Spannungsbereich von etwa 50 Volt praktisch mit der Spannung nicht ändert. Auch entspricht die Ausschlagszahl, die man von der γ-Strahlung eines in die Nähe gebrachten Radiumpräparates erhält, der Größenordnung nach den bisherigen Erfahrungen über die Intensität der sekundären Elektronenstrahlung.

Die Empfindlichkeit des Zählrohrs ist erstaunlich. Stellt man ein Zählrohr von größerer Oberfläche ohne besonderen Strahlungsschutz in einem Zimmer auf, so zeigen sich Hunderte von Ausschlägen in der Minute, die von der Höhenstrahlung, von der Strahlung der Zimmerwände, des Erdbodens usw. herrühren. In dem Maße aber, in dem man das Zählrohr durch Metall-

[1] Vorgetragen und demonstriert auf der Kieler Tagung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 7. Juli 1928.

panzer gegen diese äußeren Strahlungen abschirmt, nimmt auch die Ausschlagszahl ab. Mit einem 80-qcm-Zählrohr sind wir bei allseitigem Eisenpanzer von ca. 25 cm Dicke bis zu Ausschlagszahlen von 0,6 pro qcm Oberfläche und Minute heruntergekommen. Es steht noch nicht fest, ob diese restliche Strahlung der Eigenaktivität des Zählrohrs oder der durchdringenden Komponente der Höhenstrahlung zugeschrieben werden muß.

Die γ-Strahlung von Kalium konnte mit einem 50-qcm-Zählrohr an 100 g Kaliumchlorid in wenigen Minuten nachgewiesen werden. Etwa 50 mg Kaliumchlorid gaben im Innern des Zählrohrs durch ihre β-Strahlung eine so starke Wirkung, daß Zählungen kaum noch möglich waren. Aktivitäten, die tausendmal kleiner sind als die des Kaliums, werden sich wohl noch leicht messen lassen. Wir hoffen, in Bälde über quantitative Messungen berichten zu können.

Kiel, den 7. Juli 1928.

H. Geiger und W. Müller.

Röntgenographische Beobachtungen an Cellulose.

Die Röntgenfaserdiagramme von nativer Cellulose (Ramie usw., besonders deutlich Bambusrohr) zeigen bei größeren Plattenabständen (ca. 10 cm und mehr) auf dem Äquator dicht neben dem Durchstoßpunkt (oder besser gesagt dicht neben der Markierung des Bleinäpfchen von ca. 5 mm ø, das den Primärstrahl abfängt), eine punktförmige Schwärzung, die einem $\sin\frac{\vartheta}{2}$ von Wert $0{,}0218 \pm 0{,}0003$ entspricht. Auch bei mercerisierter Ramie tritt diese innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen auf, jedoch nicht so deutlich wie bei nativer Faser.

Diesem Punkt würde, wenn er von der CuK_α-Strahlung und dem eigentlichen Cellulosegitter herrührt, ein Gitterabstand von 35,3 Å.-E. entsprechen[1].

Seemann-Aufnahmen zur Prüfung der Strahlung zeigten neben der Cu K_α- und Cu K_β-Strahlung infolge Inhomogenität der Strahlung nur noch das Auftreten der Silber- und Bromabsorptionskante, die aber nicht für das Zustandekommen der Interferenz verantwortlich gemacht werden können. Berechnet man nämlich für diese Wellenlängen die Interferenzlagen der einzelnen bisher beobachteten intensiven Äquatorpunkte, so liegen diese alle weiter vom Durchstoßpunkt entfernt als der neu beobachtete Punkt. Auch dürfte das Bleiblättchen selbst wohl kaum die Ursache für das Entstehen dieser Schwärzung sein. Es ist daher damit zu rechnen, daß dieser neue Punkt wirklich durch die Cu K_α-Strahlung erzeugt ist.

Eine ebenfalls noch nicht aufgeklärte Erscheinung ist das Auftreten eines schwachen Punktes auf der 1. Schichtlinie, $\sin\frac{\vartheta}{2} = 0{,}0885$, der eine zur Faserachse senkrechte Periode von 16 Å.-E. bedingen würde, also genau doppelt so groß als die von Polanyi angenommene. Der Punkt liegt auf dem Bremsstrahlenstreifen, der radial vom Durchstoßpunkt zu dem auf der 2. Schichtlinie gelegenen starken Punkt II_1 $\sin\frac{\vartheta}{2} = 0{,}178$ gehört, so daß eine bestimmte Intensitätsverteilung im Bremsstrahlspektrum auch als Ursache in Erwägung gezogen werden muß.

Um die Frage, ob diese Punkte sicher vom Cellulosegitter herrühren, zu klären, sind weitere Aufnahmen mit monochromatisierter Strahlung notwendig. Es zeigen sich übrigens an solchen, bereits vorhandenen Aufnahmen Andeutungen dafür, daß noch andere schwächere Interferenzen am Äquator nahe dem Durchstoßpunkt vorhanden sind.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, den 19. Juli 1928.

R. O. Herzog u. W. Jancke.

[1] Wir möchten bei dieser Gelegenheit bemerken, daß auch bei Naturseide dem Durchstoßpunkt ähnlich nahe Flecken von uns beobachtet wurden: $\sin\frac{\vartheta}{2} = 0{,}0269$.

Besprechungen.

EDLBACHER, S., **Die Strukturchemie der Aminosäuren und Eiweißkörper.** Einzeldarstellungen aus dem Gesamtgebiet der Biochemie, Band I. Leipzig und Wien: Franz Deuticke 1927. XI, 188 S. 17 × 26. Preis geh. RM 12.—.

In den letzten Jahren ist eine lebhafte Diskussion über den strukturellen Aufbau der Eiweißstoffe und die gegenseitigen Bindungsarten der Eiweißbausteine im Proteinmolekül im Gange. Analytische, fermentanalytische und synthetische Verfahren bemühen sich um die Lösung der schwierigen Aufgabe.

Das Buch von Edlbacher versucht den gegenwärtigen Stand der Ansichten vom strukturchemischen Standpunkt zu schildern und zu würdigen. Darum behandelt Edlbacher insbesondere die Strukturchemie der Aminosäuren und die Darstellung und Eigenschaften der Aminosäurehydride, und bespricht ziemlich ausführlich die Existenz desmotroper Formen der Aminosäureanhydride im Hinblick auf die Möglichkeit ihres Vorkommens in Eiweißstoffen. Bei einem Überblick über die neueren Untersuchungen und bei kritischer Würdigung der von neueren Forschern zur Ergänzung der Fischerschen Pepdidstrukturtheorie diskutierten Verknüpfungsmöglichkeiten der Eiweißbausteine, weist Edlbacher in dankenswerter Weise auf alle Unsicherheiten der bisherigen Befunde hin. Er kommt zu dem Ergebnis, daß für das Vorkommen von Dioxopiperazinringen im Proteinmolekül auch heute noch ein sicherer Beweis nicht erbracht ist, und hält bisher nur die peptidartige Verknüpfung der Eiweißbausteine, wie sie E. Fischer formuliert hat, für sicher erwiesen.

Bei der Besprechung der einzelnen Aminosäuren berührt der Verfasser ausführlicher auch physiologisch wichtige Probleme, z. B. den Abbau der Aminosäuren im Organismus. Auch die neueren analytisch wichtigen Arbeiten und Methoden werden kurz dargestellt.

Das Edlbachersche Buch kann darum jedem, der sich über die aktuellen Strukturfragen auf dem Gebiete der Eiweißstoffe kurz orientieren will, durchaus empfohlen werden. Bei einer Neuauflage wäre die Ausmerzung einer Reihe störender Druckfehler und die Anfertigung eines Sachregisters wünschenswert.

E. Kann, Zwickau-Sa.

KOFLER, LUDWIG, **Die Saponine.** Wien: Julius Springer 1927. IX, 278 S., 7 Abbildungen und 19 Tabellen. 16 × 24 cm. Preis geh. RM 18.80, geb. RM 20.—.

Die zur Gruppe der Glykoside gehörenden in der Pflanzenwelt weit verbreiteten Saponine zeichnen sich besonders dadurch aus, daß ihre wässerigen Lösungen ähnlich wie Seife beim Schütteln einen haltbaren

Schaum geben und noch in großer Verdünnung stark hämolytische Wirkung aufweisen. Infolge ihrer besonderen Eigenschaften besitzen die Saponine für viele Wissenszweige wie die Chemie, Pharmazie, Botanik, Physiologie, Pharmakologie, Toxikologie u. a. großes Interesse. Die in den verschiedensten Zeitschriften weit zerstreute Literatur über dieses Gebiet hatte in den letzten Jahren einen derartigen Umfang angenommen, daß eine auf den neuesten Erkenntnissen beruhende zusammenfassende Darstellung dieser Körpergruppe längst wünschenswert erschien. Der Verfasser hat sich dieser mühevollen Aufgabe mit großem Geschick und besonderer Sorgfalt gewidmet und an Hand der Literatur und eigener Arbeiten eine klar und übersichtlich geschriebene Monographie über die Saponine geschaffen, die alles Wissenswerte auf diesem Gebiete in zweckmäßiger Anordnung enthält und allen Interessenten bestens empfohlen sei. Es werden darin vor allem eingehend die wichtigsten chemischen, physikalischen, pharmakologischen und toxikologischen Eigenschaften der Saponine, ihr Vorkommen und ihre Verteilung in den Pflanzen, ihre Gewinnung, ihr Nachweis sowie ihre Anwendung in der Medizin, Pharmazie und Technik besprochen. Dem Verfasser ist es darum zu tun, ebensosehr die allen Saponinen gemeinsamen Eigenschaften hervorzuheben wie auch die Eigenart der einzelnen Saponine scharf zu kennzeichnen. Wertvoll sind namentlich mit genauen Literaturangaben versehene Verzeichnisse der verschiedenen Saponinpflanzen und der daraus isolierten Saponine. Den Hauptteil des Werkes bilden sehr eingehende reichgegliederte kritische Abhandlungen über die in der Literatur bisher bekannt gewordenen Wirkungen der Saponine auf niedere und höhere Organismen, die der Verfasser durch zahlreiche eigene Versuche ergänzt hat. Hierunter sind von besonderem Interesse die Kapitel über die Wirkungen auf das Blut und die Organe höherer Tiere, über das Schicksal und Verhalten der Saponine im Verdauungstraktus, über saponinhaltige Nahrungsmittel, über die therapeutische Anwendung von Saponindrogen, schließlich über die technischen Verwendungsarten der Saponine zu Schaumgetränken, als Waschmittel, als Emulgierungsmittel, als Fischgifte u. a. Für jeden, der sich wissenschaftlich auf dem Gebiete der Saponine beschäftigt, wird die vorliegende Monographie als Wegweiser und Nachschlagebuch künftig unentbehrlich sein.

Felix Ehrlich, Breslau.

REINAU, ERICH, **Praktische Kohlensäuredüngung in Gärtnerei und Landwirtschaft.** Berlin: Julius Springer 1927. V, 203 S. und 35 Abbild. 16 × 24 cm. Preis geh. RM 13.50, geb. RM 14.70.

Der bekannte Verfasser zahlreicher Schriften über die Kohlensäureernährung der Pflanzen behandelt im vorliegenden Buche die Frage der Anwendbarkeit und Rentabilität der Kohlensäuredüngung. Der erste Teil bringt Grundsätzliches über die Bedingungen der Kohlensäureaufnahme durch die Pflanze; der zweite Teil enthält Geschichtliches und Polemisches; im dritten praktischen Teil empfiehlt Reinau den von ihm konstruierten patentierten Dunggasspender — OCO —, eine den Schützengrabenöfchen ähnliche Apparatur, zur Lieferung von CO_2 aus besonders zubereiteter Holzkohle. Die OCO-Tabletten sind so hergestellt, daß sie bei völliger Verbrennung 100 l Kohlensäure liefern und es so ermöglichen, je nach Witterung, Belichtung und Pflanzenkultur, die Kohlensäurezufuhr zu regeln. In Gewächshäusern wird der Kohlensäuregehalt hierbei vorübergehend bis auf 0,3—0,5 Vol.-% gesteigert, also dem normalen Luftgehalt gegenüber etwa verzehnfacht; zur Begasung im Freien genügt Reinau zufolge die Zuführung von etwa 0,2—0,3 g CO_2 je Quadratmeter in der Stunde, eine Menge, die etwa derjenigen entspricht, die ein tätiger Boden an Kohlensäure liefert. Reinau vertritt die Anschauung, daß nur auf ungedüngten und deshalb wenig Kohlensäure liefernden Böden die Pflanzen erhebliche Mengen (bis 40%) der Luftkohlensäure zu Assimilationszwecken verbrauchen; auf gedüngten, humusreichen Böden dagegen ist die Pflanze in erster Linie auf die bodenbürtige Kohlensäure eingestellt und entnimmt dem Luftvorrat nicht viel mehr als 4%. Es werden spezialisierte Angaben zur Begasung der einzelnen Gewächshauspflanzen gemacht, die für den Gärtner von Nutzen und Interesse sind. Dem praktischen Landwirt werden im Kapitel über Humus-, Mist- und Abfallwirtschaft gut durchdachte Hinweise über Fruchtfolge und Kohlensäureanspruch der verschiedenen Kulturarten gegeben. Auch in bezug auf die Obstbaumbehandlung finden sich einige bemerkenswerte Beobachtungen. Mit den Hypothesen des Herrn Dr. Reinau, speziell seiner Kohlensäureresttheorie, wird man sich nach wie vor nicht allgemein einverstanden erklären können. Das Büchlein ist den Gärtnern und Landwirten zu empfehlen.

M. v. Wrangell, Hohenheim.

PÜTTER, A., **Die Drei-Drüsen-Theorie der Harnbereitung.** Berlin: Julius Springer 1926. IV, 173 S. und 6 Abb. 16 × 24 cm. Preis RM. 9.60.

Wer es heute in dieser Zeitspanne der Überschau und der neuen Handbücher unternimmt, auf dem Gebiete der Nierentätigkeit ein neues Werk über die Harnbereitung zu schreiben, muß schon besondere und wichtige Tatsachen in die Wagschale werfen. Während feine Experimentierkunst einzelner Forscher, ja ganzer Schulen, zerteilend und zwingend immer neuen Erfahrungsstoff herauslockt, während immer schärfer die Natur einzelner Teilvorgänge in ihrer physikalischen und chemischen Eigenart ins Helle gerückt wird, aber gerade durch das notwendig zergliedernde Verfahren bei einer so verwickelt aufgebauten Drüse, wie sie die Niere darstellt, das Verständnis der *gesamten* Harnbildung eher ferner gerückt ist, lenkt nun der Heidelberger Physiologe Pütter seine Blicke und Schritte erfolgreich vorwärts entsprechend seiner Forschungsart auf dem von ihm schon lange mit beträchtlichem Gewinn beschrittenen Wege der *vergleichenden physiologischen* Betrachtung.

Diese Vergleichungen nutzen die ausgebreitete stumme Tatsachenfülle auch der niederen Tierwelt für das Verständnis der Leistungen der Säugetier- und Menschenniere aus. Aber auch *quantitativ* (!) wird fußend auf den Feststellungen einer physiologischen Ähnlichkeit (die meines Erachtens mehr ist, als eine bloße berechtigte Annahme) die Nierenfunktion angegangen, und der Weg zur Lösung dieser weiteren Aufgabe wird erhellt durch die ja schon in der Biologie eingeführte und mathematisch gut begründete Korrelationsrechnung, besonders durch die Theorie der partiellen Korrelationen.

Einfachheit und Übersehbarkeit in Bau und Funktion der Ausscheidungsvorrichtungen niederer Tiere, die vom Einzelligen ab besondere Zellen und Organe für diese Tätigkeit entwickeln, läßt einen Schluß ziehen auf die entsprechende Gestaltung in der sich mehr und mehr herausdifferenzierenden vieldrüsigen Niere des Menschen. In mannigfachen Beispielen erhärtet, zeigen sich bestimmte Gesetzmäßigkeiten, die den Bau der Glomeruli und der Tubuli der Niere betreffen. Mit überzeugenden Gründen werden die Grenzen der *histologischen* Forschungsweise für die Erkenntnis vom Funktionszustand der Drüse aufgezeigt und dann

zwingend die Auffassung von der *rhythmischen* Natur des Ausscheidungsvorganges dargetan. Trotz des rhythmischen Wechsels wird die Tätigkeit des ganzen Organs kontinuierlich sein, wenn von hunderttausend Nierenkanälchen immer nur ein Teil sich im Zustand der Sekretionsausstoßung befindet. Experimentelle Tatsachen, zum Teil aus dem eigenen Institut beigebracht, beweisen die Feststellung, daß an sich die Exkretion ein diskontinuierlicher Vorgang ist. Die vergleichende Betrachtung der ausgeschiedenen Stoffe selbst erweist bei allen Drüsen die bisher kaum verständliche und scheinbar unnötige Beimischung von Kolloiden zum Sekret, auch da, wo diese nicht als funktionell wichtiger Bestandteil enthalten sind, so beim Schweiß und so beim Harn. Die quantitative Verarbeitung aller bisher gewonnenen Tatsachen (auch aus der Lit.) zeigt dabei deutlich die Abhängigkeit der ausgeschiedenen Kolloidmenge von der Harnmenge.

Ziemlich spät wird in der Tierreihe die Fähigkeit der Harnstoffabscheidung gewonnen, von verschwindenden Ausnahmen (Weinbergschnecke) abgesehen, sind z. B. die Wirbeltiere erst Harnstofftiere.

Bei der genaueren Betrachtung und quantitativen Verwertung der im Harn ausgeschiedenen Stoffe gelangt auf mannigfachen Wegen PÜTTER zu der Feststellung, daß für die Harnbereitung der menschlichen Niere drei verschiedene Drüsen tätig sein müssen, nämlich eine *Wasserdrüse*, eine *Stickstoffdrüse* und eine *Salzdrüse*. Natürlich können durch diese Drüsen auch andere Stoffe entsprechend ihrem physikalischen Verhalten mit ausgeschwemmt werden. So gibt es z. B. eine Ausscheidung ohne Wasser überhaupt nicht, und der größere Teil des Ausgeschiedenen ist immer Wasser. Aber für wesentlich höhere Konzentration wird besondere Speicher- und Sekretionsarbeit durch die Eigentätigkeit der Drüsenzellen, natürlich unter Energieverbrauch, geleistet und dadurch eine besondere Konzentrierung bestimmter harnpflichtiger Stoffe erreicht. Die Benennung erfolgt jeweils nach dem vorzugsweise wichtigstem Sekret. In der Stickstoffdrüse, deren anatomische Unterlage die gewundenen Harnkanälchen 1. und 2. Ordnung sind, werden auch andere Stoffe, z. B. Phosphorverbindungen, Sulfate und Purinderivate ausgeschieden. Die Wasserdrüse ist anatomisch gebunden an die BOWMANNsche Kapsel der Glomeruli. Erst beim Säugetier findet sich ohne Beziehung zur Entwicklung anderer Abschnitte der dicke Schenkel der HENLEsche Schleife als Grundlage der Salzdrüse. Hier findet die Konzentrierung der Alkalimetallsalze und ihre Ausstoßung vor allem statt.

Als Beispiel für die wirkliche Drüsennatur vorzugsweise Wasser abspaltender Organe werden aus der Pflanzenphysiologie die Wasserdrüsen der Blätter und der Blutungssaft erwähnt, und wir erfahren von der Temperaturabhängigkeit und Narkotisierbarkeit dieser Vorgänge, vom Kolloidgehalt des Sekrets. Wesentlich erscheint für die Ausscheidung selbst eine besondere Bindung der verschiedenen Stoffe entsprechend den Beobachtungen am Exkretophorengewebe der Tiere. Dabei ist es für die Beurteilung analytischer Verfahren bei der Blut- und Harnuntersuchung wichtig, daß Calcium-, Magnesium-, Natrium-, Zucker- und Phosphorverbindungen nicht einfach anorganisch harnfähige Stoffe sind, sondern zum Teil in kolloidaler Bindung der Nierenzelle angeboten werden, aus der zum Teil nur durch Fermentwirkung (aus organischen Phosphorverbindungen z. B.) eine Abspaltung erfolgen kann. Die kritische Feststellung unserer Kenntnisse über den *Energiewechsel* der Niere, der ja im wesentlichen nach dem Sauerstoffverbrauch beurteilt wurde, zeigt bei genauem Durchrechnen die Sinnlosigkeit der sog. Filtrationstheorie, während alles (auch bei mathematischer Durcharbeitung) für eine Sekretionstheorie spricht, wie z. B. die Gleichheit der Leistung für die Oberflächeneinheit bei Frosch und Mensch, die Fortdauer der Abscheidung nach Überwiegen des Ureterdruckes über den Blutdruck. Vorgreifend sei hier erwähnt, daß eine von P. schmerzlich vermißte Lücke über den Energiewechsel der Niere inzwischen durch die glänzenden Experimentaluntersuchungen von JANSEN und REIN ausgefüllt wird und zwar nach dem bisher mitgeteiltem ganz im Sinne der PÜTTERschen Auffassung. Fußend auf den Angaben CUSHNYS und vor allem der Experimentatoren STARLING und seiner Mitarbeiter und von BOCK über Oxydationshemmung in der Niere und Ausscheidung derselben nach Art und Menge, über Kalium-Diurese und anderes wird mit überraschender Sicherheit die Unwahrscheinlichkeit einer Filtration oder Ultrafiltration des Harnes durch die Glomeruli gezeigt. Dagegen werden alle Forderungen einer Drüsentheorie durch die bekannten Tatsachen erfüllt. Dafür sprechen alle Versuche mit Narkose, mit Oxydationshemmung, mit Abkühlung, mit Blutverdünnung. Aufhebung des Energieumsatzes in den Nierenzellen verhindert die Harnbereitung. Man darf sagen, daß mit logischer Schärfe und unentrinnbar eine Filtrations-Rückresorptions-Hypothese als ein Irrtum erwiesen wird.

In dem Bestreben, alle Vorgänge bei der Harnbereitung *quantitativ* zu erfassen, wird meines Wissens zum erstenmal in solchem Umfange die Flächengröße der einzelnen sekretorischen Abschnitte bestimmt und zusammengestellt und deren Leistung mit der anderer bekannter Drüsen (pro Flächeneinheit) verglichen. Da ja die *Flächen* der tätigen Zellelemente für die Arbeitsgröße immer wesentlich und bestimmend sind, so wird auch die *Grenzleistung* der Drüsen bei solchen Verfahren als ein wichtiges, ja unerläßliches Kennzeichen des Sekretionsvorganges deutlich herausgehoben. Gerade bei solchen Darlegungen tritt die Eigenart der Betrachtungs- und Behandlungsweise des Verf.s in helles Licht, weil hier in geschickter Verarbeitung, oft rechnerisch zwingend, eine vielfach ungenützte Tatsachenfülle erst für das Verständnis geformt wird und Leben bekommt. Und ist das nicht eigentlich das klassische Verfahren der Biologie, die fruchtbare Art DARWINS, erst zu beobachten, zu messen, zu zählen und zu vergleichen und wenig nur an den Objekten zu drücken und zu pressen!

Nicht alles, was in dem Buche mit starker Überzeugungskraft dargetan, ja zum Teil bewiesen wird (Bedeutung der dünnen Schenkel der HENLEschen Schleifen, Zusammenhang zwischen Glomeruli und Tubuli, Fortbewegungsmechanismus des Sekretes), kann hier besprochen werden. Dem aufmerksamen Leser wird das Verständnis für alles Gebotene durch bemerkenswerte sprachliche Sauberkeit und Formung leicht. Die Gliederung des Werkes ist übersichtlich, und die ordnenden Gedankengänge treten ständig hervor. Klare Begriffsbestimmungen leiten ein, Erörterungen über Beweismöglichkeiten für eigene oder gegnerische Auffassungen, Durchführung gewonnener Vorstellung über den Sekretionsvorgang eines jeden Drüsenanteils nach Geschwindigkeit und Richtung, Prüfung der Grenzbedingungen und die Beurteilung methodischer Verhältnisse und Unzulänglichkeit (s. z. B. S. 48 den geistreichen Vergleich der Eindickung des Harns mit dem entsprechenden Vorgang am Darm) gestalten, das umfangreiche Stoffgebiet abteilend, wissenschaftlich vorbildlich und zu einem Genuß. H. BOHNENKAMP, Würzburg.

Herausgeber und verantwortlicher Schriftleiter: Dr.-Ing. e. h. DR. ARNOLD BERLINER, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.